

Die Dynamik von Wasser in Zeolithen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von

Hannes Pahlke
aus Freiburg im Breisgau

Darmstadt 2012
D 17

1. Gutachter: Prof. Dr. Franz Fajara
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Vogel

Tag der Einreichung: 10.5.2012

Tag der mündlichen Prüfung: 9.7.2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Motivation – oder warum man im 21. Jahrhundert noch an Zeolithen forscht	1
1.2	Zeolithe – »Im Feuer [...] wallet und schäumt es«	2
1.2.1	Kurzer Rückblick	2
1.2.2	Zusammensetzung und Struktur	3
1.2.3	Zeolithe in der Natur	19
1.2.4	Synthese von Zeolithen	21
1.2.5	Verwendung von Zeolithen	24
1.3	Diffusion – »[...] als wenn es Thierchen wären [...]«	29
1.3.1	Die Brownsche Bewegung – dem Leben auf der Spur	30
1.3.2	Die Gesetze der Diffusion – »daß [...] nichts wahrscheinlicher sey als dieß:«	32
1.3.3	Die Theorie der Brownschen Bewegung – Einstein berechnet »die Verrückung [...], welche ein Teilchen im Mittel erfährt«	36
1.3.4	»Une démonstration infiniment plus simple« – Smoluchowski, Langevin und ihr Bemühen um eine verständliche Darstellung	41
2	Theoretische Grundlagen	47
2.1	Grundlagen der Kernspinresonanz	47
2.1.1	Der Kernspin	47
2.1.2	Kernspins im Magnetfeld – anschaulich	50
2.1.3	Kernspins im Magnetfeld – quantenmechanisch	64
2.2	Modelle und Messmethoden der molekularen Bewegung	80
2.2.1	Diffusion als <i>Random Walk</i>	80
2.2.2	Der Propagator	82
2.2.3	Messmethoden der molekularen Bewegung	87
3	Forschungsstand und Fragestellung	101
3.1	Wasser in kleinen Poren	101
3.2	Wassermoleküle in Zeolithen	109
3.2.1	Frühe Relaxationsmessungen	109
3.2.2	Streuexperimente, Simulationen und ergänzende Methoden zur Strukturaufklärung und Untersuchung der Dynamik	113

3.2.3	Jüngste Erkenntnisse zur Wasserdynamik aus der Deuteronen-NMR	125
3.2.4	Zusammenschau der bisherigen Forschungsarbeiten	127
3.3	Messungen der Diffusion von Wasser in Zeolithen	128
3.3.1	Eine bemerkenswerte Pionierarbeit	129
3.3.2	Unterschiedliche Diffusivitäten	130
3.3.3	Methoden der Diffusionsmessung	131
3.3.4	Entwicklung der PFG-NMR	134
3.3.5	Neuere Forschungen	141
4	Diffusion von Wasser in Zeolithen	147
4.1	Proben	147
4.1.1	Übersicht, Herkunft und Charakteristik	147
4.1.2	Eigene Versuche der Probenpräparation	149
4.2	SFG-Diffusionsmessungen	150
4.2.1	Experimenteller Aufbau	150
4.2.2	Wasser in NaA	155
4.2.3	Wasser in NaX	162
4.2.4	Wasser in NaBrY	164
4.2.5	Temperaturabhängigkeit der Diffusion	167
4.3	PFG-Diffusionsmessungen	174
4.3.1	Experimenteller Aufbau und 13-Intervall-Pulsfolge	174
4.3.2	Wasser in NaX	177
4.4	Vergleich zwischen statischer und gepulster Feldgradienten-NMR . .	180
4.5	<i>Random Walk</i> -Simulationen	189
4.5.1	Konzeption der <i>Random Walk</i> -Simulationen	189
4.5.2	Simulierte und experimentell bestimmte Propagatoren	202
4.5.3	Simulierte und experimentelle Magnetisierungsverläufe	209
4.5.4	<i>Q</i> -Abhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten	217
5	Wasserdynamik im Zeolithen NaBrY	235
5.1	Relaxationsmessungen	236
5.1.1	Longitudinale Protonenrelaxation	236
5.1.2	Auswertung und Einordnung der Protonenrelaxationszeiten .	240
5.1.3	Temperaturabhängige Magnetisierung und transversale Relaxation	251
5.1.4	Longitudinale Deuteronenrelaxation	257
5.2	Deuteronenspektren	263
5.3	Stimuliertes Echo	273
5.4	Diskussion	277

6 Zusammenfassung	287
6.1 Zusammenfassung und Ausblick	287
6.2 English Summary	291
Tabellenverzeichnis	297
Abbildungsverzeichnis	301
Abkürzungsverzeichnis	303
Literaturverzeichnis	305
7 Anhang	325
7.1 Herleitung des Propagators im <i>Random-Walk</i> -Modell	325
7.2 Skripte für die NMR-Programmsteuerung	328
7.2.1 Experimentskript für <i>Damaris</i>	328
7.2.2 Ergebnisskript für <i>Damaris</i>	330
7.2.3 Experimentskript für <i>Hinze</i> -Programm	332
7.3 Simulationsskripte	333
7.3.1 Diffusion in begrenzten Geometrien	333
7.3.2 Kombination aus intra- und interkristalliner Diffusion	335
Index	346

1 Einführung

1.1 Motivation – oder warum man im 21. Jahrhundert noch an Zeolithen forscht

In dieser Arbeit geht es um die Bewegung von Wassermolekülen in Zeolithen. Zeolithe, das sind kurz gesagt poröse Kristalle, deren Porendurchmesser nur knapp eine Größenordnung über den Abmessungen eines Wassermoleküls liegt. Zur Messung der Bewegung werden Methoden der magnetischen Kernresonanz benutzt.

Nun sind Zeolithe als Mineralien seit der Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt, ihre Kristallstruktur ist seit der Mitte des 20. Jahrhunderts aufgeklärt [77, 115]. Ebenso lange gibt es Bemühungen, die Dynamik von Gastmolekülen in den Hohlräumen der Zeolithe zu messen und zu beschreiben [205]. Die theoretischen Grundlagen für die Beschreibung der Diffusion wurden seit der Mitte des 19. Jahrhunderts gelegt [53]; durch die Arbeiten von Albert Einstein 1905 und Marian Smoluchowski im folgenden Jahr fand das Phänomen eine umfassende Erklärung [47, 192]. Bemühten die ersten Diffusionsmessungen noch optische Verfahren [205], so hat man sich seit den 1960er Jahren insbesondere an der Universität Leipzig darauf spezialisiert, die Dynamik von Gastmolekülen in Zeolithen mittels Methoden der magnetischen Kernresonanz zu messen [148, 169]. Dort baute man in der Folge ein NMR-Spektrometer mit gepulsten Feldgradienten, das der junge Doktorand Jörg Kärger dazu nutzte, um die Diffusion von Wasser unter anderem in den Zeolithen NaA und NaX zu messen, also eben in den Systemen, die auch in der hier vorliegenden Arbeit untersucht werden sollen [101, 102]. Jörg Kärger wurde später selbst zum Lehrstuhlinhaber in Leipzig und gilt bis heute auch international als Nestor der Diffusionsforschung mittels der gepulsten Feldgradienten-NMR. Im Jahr 2009 wurde er emeritiert.

Wie also kommt man dazu, 40 Jahre nach Jörg Kärger erneut eine Dissertation zur Frage der Wasserdynamik in Zeolithen vorzulegen, zumal für die Zeit zwischen diesen beiden Arbeiten noch viele weitere zu nennen wären? Mit welcher Berechtigung betreibt man heute im Jahr 2012 noch immer Diffusionsforschung an Zeolithen?

Die Antwort lässt sich aus dem Umstand erraten, dass es eben in der Folge auf Jörg Kärgers Arbeiten so viele weitere Veröffentlichungen zu dem Thema gab. Sie kamen anfangs aus Leipzig, aber zunehmend auch von weiteren Gruppen aus aller Welt. Die darin präsentierten Ergebnisse standen jedoch keineswegs immer in Übereinstimmung. Und fast scheint es, als nehme die Anzahl der offenen Fragen und Widersprüche mit jeder Veröffentlichung zu. Und deren sind Legion: Allein für das

1 Einführung

vergangene Jahr 2011 verzeichnet das *Web of Science* 270 Veröffentlichungen zu der durch UND verknüpften Suche nach den Schlagwörtern *Zeolite* und *Diffusion*!¹ Jörg Kärger selbst überschrieb eine seiner vielen Überblicksdarstellungen im Jahr 2003 mit der Frage »*Measurement of Diffusion in Zeolites – A never Ending Challenge?*«, um dann abschließend darauf zu antworten, »... *the measurement of diffusion in zeolites can be expected to remain a challenging task also over the next decades.*« [113].

Was kann die vorliegende Arbeit in diesem Kontext leisten? Um vorwegzunehmen, was der Leser schon ahnt: Auch diese Arbeit vermag keine abschließende Antworten zu geben. Vielmehr wird sie neue Fragen aufwerfen und sich damit in die lange Geschichte der Diffusionsforschung an Zeolithen einreihen.

Warum aber maßen wir uns in Darmstadt überhaupt an, über die Dynamik von Wasser in Zeolithen zu forschen? Dafür gibt es zwei, wie wir meinen gute Gründe: Zum einen gibt es in der Arbeitsgruppe umfangreiche Vorarbeiten auf dem Gebiet der Wasserdynamik, insbesondere bei tiefen Temperaturen [73]. Daneben wurde bereits zur Dynamik von Benzol in Zeolithen [72, 98] sowie zum Einfluss unterschiedlicher Kationen auf das Relaxationsverhalten von Wasser in Zeolithen geforscht [144, 145]. Zum anderen steht uns am Institut für Festkörperphysik eine einzigartige Kombination aus verschiedenen Methoden der magnetischen Kernresonanz zur Verfügung, darunter neben der klassischen Protonen-Relaxometrie die statische Feldgradienten-NMR und die Deuteronen-NMR. Unter diesen Bedingungen konnten wir Messungen durchführen, die andernorts in dieser Form nicht möglich gewesen wären. Die Methoden sollten zumindest potentiell dazu geeignet sein, der »herausfordernden Aufgabe« der Diffusionsforschung an Zeolithen erfolgreich zu begegnen und offene Fragestellungen tatsächlich endgültig zu beantworten.

1.2 Zeolithe – »Im Feuer [...] wallet und schäumt es«

1.2.1 Kurzer Rückblick

Von »einer unbekannten Bergart« berichtet der schwedische Chemiker Axel Fredric Cronstedt in den Abhandlungen der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften für das Frühjahr 1756 [35].² Zwei Proben habe er erhalten, die eine aus einer Kupfergrube in Lappland, die andere aus Island. Seine ersten Untersuchungen hinsichtlich Farbe und Form der Kristalle, Härte sowie Löslichkeit lassen ihn Ähnlichkeiten zu »den bekannten Spatarten« konstatieren. Ein weiterer Befund

¹Seit dem Beginn dieser Arbeit im Jahr 2005 sind demnach insgesamt 1750 Veröffentlichungen erschienen, fügt man als drittes Schlagwort noch *water* hinzu, sind es immer noch 372. Die Anzahl der jährlichen Publikationen ist nahezu konstant. <http://apps.webofknowledge.com/> (Stand 11. 4. 2012).

²Cronstedts Bericht von 1756 ist als vollständiges Faksimile abgedruckt in [115]. Dort findet sich auch eine deutsche Übersetzung durch Abraham Gotthelf Kästner aus dem folgenden Jahr, ebenfalls als Faksimile. Daraus entstammen die hier wiedergegebenen Zitate.

seiner Versuche mag dazu jedoch nicht passen: »Im Feuer eines Löthröhrchens wallet und schäumt es fast wie Borax«, kann man in Kästners Übersetzung lesen.³ Die Kombination der gefundenen Eigenschaften ist nach Cronstedts Kenntnissen einzigartig, und so »nimmt man [lies: Cronstedt] sich die Freyheit«, dem neu entdeckten Mineral nach den griechischen Wörtern für siedend, ζέων, und Stein, λίθος, den Namen »Zeolith« zu geben.

Lange blieben die so bestimmten Zeolithe eine Kuriosität und waren als solche nur bei wenigen Wissenschaftlern und Sammlern bekannt [77]. Zwar wurden bis 1825 insgesamt 18 verschiedene natürliche Zeolithe gefunden, weitere sieben im verbleibenden 19. und zwölf weitere im 20. Jahrhundert, aber wegen der geringen Fundmengen und der Dispersität der Kristalle war das Material aus den damals bekannten Fundstätten für einen kommerziellen Einsatz nicht brauchbar [9, 186].

Ein sprunghaft angestiegenes Interesse der Forschung stellte sich erst in den 1950er Jahren ein, nachdem es Richard Maling Barrer gelungen war, Zeolithe auch synthetisch herzustellen [7, 8]. Barrers ganzes wissenschaftliches Œuvre war den Zeolithen gewidmet, neben der Suche nach neuen Strukturen und deren Synthese, standen vor allem die Adsorptionseigenschaften des Materials im Blickpunkt [9, 115].⁴ Die Aussichten, Zeolithe in großem Maßstab in der chemischen Industrie einzusetzen und damit auch wirtschaftliche Profite zu erzielen, bewirkten in der Folge das Entstehen einer regelrechten Zeolith-Wissenschaft, die sich in der *International Zeolite Association (IZA)* organisiert hat und seit 1967 alle drei Jahre zu großen Internationalen Zeolith-Konferenzen zusammenkommt.⁵

1.2.2 Zusammensetzung und Struktur

Dass Cronstedt für die Zeolithe hinsichtlich einiger Eigenschaften eine Ähnlichkeit mit »den bekannten Spatarten« festgestellt hat, ist kein Zufall, handelt es sich doch sowohl bei den Varianten des (Feld-)Spats, wie bei den Zeolithen um Silikate. Genauer betrachtet gehören Zeolithe zu den Alumosilikaten, die sich aus einem Grundgerüst von SiO_4 und AlO_4 -Tetraedern zusammensetzen. Jedes Silizium- oder Aluminiumatom ist folglich von vier Sauerstoffatomen umgeben, ein Sauerstoffatom

³Borax, Dinatriumtetraborat-Dekahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, verliert während des Erhitzens bei etwa 100°C einen Teil seines Kristallwassers und wird zu einem Pentahydrat. Oberhalb von etwa 400°C wird es zu einem wasserfreien Tetraborat.

⁴Richard Barrer, »the Founding Father of Zeolite Chemistry«, starb 1996, im selben Jahr, in dem er für den Nobelpreis nominiert wurde. Siehe dazu den Nachruf von Lovat V. C. Rees auf den Seiten der IZA <http://www.iza-online.org/RMBarrer.htm> (Stand 29. 1. 2012) und vgl. [115].

⁵Siehe dazu die Selbstdarstellung der Organisation http://www.iza-online.org/IZC_Org.htm. Neben der internationalen Organisation haben sich auch auf nationaler Ebene Vereinigungen gebildet, so in England die *British Zeolite Association (BZA)* (<http://www.bza.org/>) und in Deutschland als Fachsektion des Verbandes DECHEMA (http://www.processnet.org/Chemische_Reaktionstechnik-p-11/Zeolithe.html, Stand aller Verknüpfungen 29. 1. 2012). Diese Vereinigungen führen wiederum eigene jährliche Tagungen durch.

1 Einführung

steht zwischen zwei Siliziumatomen oder zwischen einem Silizium- und einem Aluminiumatom. Eine Bindung Al–O–Al wird gemäß der Loewenstein-Regel vermieden, die eine spezielle Formulierung der dritten Pauling-Regel für Ionenkristalle darstellt, wonach Kationen in einem Kristallgitter möglichst weit voneinander entfernt eingebaut werden [136]. Daraus folgt nun, dass das Verhältnis von Si/Al niemals kleiner als eins werden kann.⁶ Häufig ist dagegen bei Zeolithen der Anteil von Silizium höher als der von Aluminium, dazu aber später mehr. Aus der obigen Überlegung folgt schließlich, dass die Grundstruktur gerade doppelt so viele Sauerstoffatome besitzt wie die Summe aus Silizium- und Aluminiumatomen [77, 191].

Was genau zeichnet nun aber die Zeolithe unter den Alumosilikaten aus? Die für Terminologie und Nomenklatur in der Chemie zuständige *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* definiert in ihren Empfehlungen aus dem Jahr 2001 wie folgt [97]:

»Microporous materials with an inorganic, 3-dimensional host structure composed of fully linked, corner-sharing tetrahedra and the same host topology constitute a zeolite framework type.«

Zeolithe sind also mikroporöse Kristalle. Sie verfügen über interne Hohlräume, die miteinander durch ringförmige Fenster in Verbindung stehen. So bilden sie ein Netzwerk aus offenen Poren, in das Gastmoleküle eindringen können. Je nach Porengröße unterscheidet die *IUPAC* Käfige (engl. *cages*) von größeren Kavitäten (*cavities*). In die Käfige können nur kleinere Moleküle gelangen, die maximal die Ausmaße eines Wassermoleküls aufweisen. In die größeren Kavitäten vermögen je nach Fenstergröße auch größere Moleküle einzudringen [97]. Wohl aus historischen Gründen hat sich jedoch diese Nomenklatur bis heute nicht überall durchgesetzt.⁷

Die Größe der Hohlräume variiert je nach Zeolithstruktur, im kleinsten Fall kann eine Kugel mit dem Durchmesser von 2,3 Å eingezeichnet werden, maximal beträgt der freie Durchmesser der Hohlräume 11,8 Å [9]. In der Regel verfügt eine

⁶Der experimentelle Nachweis für die Zeolithe NaA und NaX (zur Nomenklatur s.u.) wurde von Fyfe et al. durch ²⁹Si MAS NMR geführt. Die Autoren haben entsprechend dem Paulingschen Elektroneutralitätsprinzip und der Loewenstein-Regel keine Al–O–Al-Verknüpfungen in diesen Strukturen gefunden; Si- und Al-Atome waren strikt alternierend auf die Tetraederplätze verteilt [66]. Smith hatte 1976 noch vermutet, dass die Verteilung der Si/Al-Atome in den meisten Zeolithstrukturen völlig ungeordnet sei. Eine Ordnung müsse sich an der Position der Sauerstoffatome ablesen lassen, denn die mittlere Distanz Si–O sei 1,61 Å, die Distanz Al–O dagegen 1,75 Å [191]. Für Zeolith Beta konnte Abraham in seiner Dissertation 2006 mittels ²⁷Al-MAS- und ²⁷Al-3Q-MAS-NMR zeigen, dass die Verteilung der Aluminiumatome über die verschiedenen Tetraeder in diesem System eine Funktion des Si/Al-Verhältnisses ist. Daraus schließt Abraham, dass die Verteilung nicht nur der Loewenstein-Regel, sondern noch strikteren Regeln folgt [2].

⁷Für die Nomenklatur der in der Natur vorkommenden Mineralien sieht sich darüber hinaus die *International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*, berufen. Sie hat eine eigene, abweichende Definition für zeolithische Mineralien erstellt [33]. Siehe dazu auch die Hinweise im Kapitel 1.2.3

Zeolithstruktur über verschiedene Typen von Käfigen beziehungsweise Kavitäten, und so trifft das auch auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme zu. In der Natur, aber auch bei Proben im Labor, die ungeschützt normaler Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind, ist in den zugänglichen Hohlräumen der Zeolithe Wasser adsorbiert. Das Volumen des eingelagerten Wassers entspricht dabei zwischen 18 und 53 % des Kristallvolumens der Zeolithe, der letztgenannte Wert wird in der Faujasitstruktur erreicht, die im Mittelpunkt dieser Untersuchung steht [9].

Die *IUPAC* spricht aufgrund ihrer Klassifikation für poröse Materialien (mehr dazu im Kapitel 3.1) im Fall der Zeolithe von mikroporösem im Unterschied zu meso- oder makroporösem Material, da der Durchmesser der größten Hohlräume weniger als 20 Å beträgt. Die Porenabmessungen in der Größenordnung eines Nanometers legen es davon abweichend allerdings auch nahe, von »nanoporösem« Material zu sprechen (z.B. [115]). Das mag aber auch deshalb geschehen, um der aktuellen Wissenschaftspolitik gerecht zu werden, für die die Nanotechnologie »als Zukunftstechnologie schlechthin« gilt.⁸

Silizium gehört der vierten, Aluminium jedoch der dritten Hauptgruppe des Periodensystems an. Daraus ergibt sich eine negative Ladung für jeden AlO_4 -Tetraeder. Diese negative Ladung des Kristallgitters wird durch Kationen kompensiert, die vergleichsweise mobil in den Hohlräumen der Struktur angeordnet sind. Die Kationen lassen sich zu einem gewissen Grad austauschen, ohne dass dabei die Struktur des Kristallgitters wesentlich verändert wird. Es finden sich sowohl einwertige (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) wie auch zweiwertige Kationen (Mg^{2+} , Ca^{2+} und andere) [100]. Je höher also der Anteil von Aluminium an dem Material, desto höher auch der Anteil der Kationen; von den Auswirkungen wird im Folgenden noch zu sprechen sein. Włoddek Masierak hat in seiner Doktorarbeit den Einfluss von unterschiedlichen Kationen auf die Kristallstruktur von Zeolithen und deren Eigenschaften untersucht [144, 145].

Silizium, Aluminium, Sauerstoff sowie Kationen bilden also die chemischen Bestandteile von Zeolithen, dazu kommen unterschiedliche Moleküle, die in die Hohlräume der Struktur eingelagert sind, in der Regel ist das Wasser. Die eigentliche Kristallstruktur setzt sich dabei allein aus Silizium, Aluminium und Sauerstoff zusammen. Die *IUPAC* empfiehlt, bei der Bezeichnung von Zeolithen Wirts- und Gastzusammensetzung getrennt zwischen fettgedruckten vertikalen Balken beziehungsweise eckigen Klammern aufzulisten und daran einen ebenfalls fettgedruckten Code aus drei Buchstaben anzuhängen, der die Struktur benennt [97]. Für ein in der

⁸Siehe dazu die Position des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF), das eine »Nano-Initiative - Aktionsplan 2015« ins Leben gerufen hat: <http://www.bmbf.de/de/nanotechnologie.php> (Stand 29.1.2012). Vgl. Physik Journal **10**, Nr. 2, S. 11 (2011): »Unterstützung für die Nanotechnologie«. Im Rahmen der Initiative fährt unter anderem ein »nanoTruck« durch Deutschland, um an Schulen Werbung für die (vermeintlich) neue und zukunftsweisende Technologie und für ein naturwissenschaftliches Studium zu machen. Kursweise und verpflichtend werden ganze Jahrgangsstufen durch die Ausstellung geführt. Die Nachfrage von Schulen übersteigt bei weitem die angebotenen Termine.

1 Einführung

vorliegenden Arbeit untersuchtes Zeolithmaterial müsste man demnach schreiben:



Diese Schreibweise ist zwar vergleichsweise vollständig, aber auch recht unhandlich. Sie findet sich wohl deshalb so gut wie nicht in wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Aus den oben genannten Grundbedingungen für eine Zeolithstruktur ist ohnehin klar, dass zum Beispiel die doppelte Summe aus Aluminium- und Siliziumatomen gleich der Anzahl der Sauerstoffatome ist oder dass die Anzahl der (hier einwertigen) Kationen gleich der Anzahl der Aluminiumatome sein muss. Die Art und Anzahl der Gastmoleküle ist hingegen von den Umgebungsbedingungen abhängig, meist wird man hier Wasser annehmen können. Die von der Strukturkommission der IZA vorgegebene Abkürzung LTA steht für *Linde Type A*, früher wurde die entsprechende Struktur schlicht als »Zeolith A« bezeichnet. Die zum Ladungsausgleich eingebundenen Kationen lassen sich durch ihr Symbol aus dem Periodensystem kennzeichnen und so erhält man alternativ für dasselbe Material wie oben die Bezeichnung NaA.⁹ Der besseren Lesbarkeit wegen wird diese Kurzbezeichnung auch in der vorliegenden Arbeit für die untersuchten Systeme verwendet.

Von »Zeolith A« war eben schon die Rede. Wie viele verschiedene Zeolithstrukturen gibt es überhaupt? Mittlerweile sind es sehr viele! Ein kleinerer Teil davon kommt auch natürlich vor und so wurden 17 verschiedene Zeolithe bereits bis zum Jahr 1859 entdeckt und benannt [77]. Im 19. und frühen 20. Jahrhundert war jedoch die genaue innere Kristallstruktur dieser Zeolithe noch unbekannt. Niemand geringerem als Linus Pauling, dem späteren Träger zweier Nobelpreise, gelang im Jahr 1930 die erste Strukturbestimmung mehrerer Zeolithe aufgrund von Daten aus der Röntgenstreuung [165]. Bis 1970 konnten immerhin 27 Strukturen bestimmt werden, bis 1985 waren 32 Strukturen bekannt [77]. Berücksichtigt man außerdem die bisher nur synthetisch hergestellten Zeolithstrukturen, so ergibt sich eine noch größere Vielfalt. Eine vollständige Auflistung und Klassifikation stellt der *Atlas of Zeolite Framework Types* zur Verfügung [11]. In seiner letzten Ausgabe von 2007 listet er 176 verschiedene Strukturen auf, sechs Jahre zuvor waren es noch lediglich 133 unterschiedliche Typen.¹⁰

Wie sehen diese Strukturen nun aus? Um die Beschreibung zu vereinfachen, ist es üblich, alle Gastmoleküle, die Kationen und auch die Sauerstoffatome zu vernachlässigen. Erstere sind grundsätzlich mehr oder weniger mobil, die letzteren stets zwischen zwei Siliziumatomen oder einem Silizium- und Aluminiumatom

⁹In manchen, vor allem älteren Veröffentlichungen findet man gelegentlich auch die Variante, die Art der Kationen durch eine vorangestellte Zahl zu kennzeichnen. So steht 4A anstelle von NaA. Sofern mehr als 67 % der Kationen vom zweiwertigen Typ Ca^{2+} sind, steht 5A anstelle von NaCaA und falls die Natriumkationen durch Kalium ersetzt wurden, steht 3A. Vgl. [109]

¹⁰Alle bis heute bekannten Strukturen listet auch die frei zugängliche Internetausgabe des Atlases auf: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Mit Stand vom 29. Januar 2012 sind dort 184 Zeolithstrukturen verzeichnet.

gebunden. Zwischen Aluminium- und Silizium wird aber auch nicht unterschieden, man spricht stattdessen von den T-Plätzen (engl. *T sites*) im Zentrum eines SiO_4 - oder AlO_4 -Tetraeders, die man sich in erster Näherung durch gerade Strecken verbunden denkt. Tatsächlich liegen die Bindungswinkel T–O–T dagegen je nach Zeolithstruktur, konkreter Anordnung dieser Bindung innerhalb der Struktur und Befüllungsgrad mit Gastmolekülen zwischen 129° und 180° [9].

Alle Zeolithstrukturen enthalten gemäß der oben zitierten Definition Hohlräume und können darin Gastmoleküle aufnehmen. Aber die konkrete Struktur erlaubt es nicht in jedem Fall, dass sich die Gastmoleküle auch auf größeren Strecken in den drei Raumrichtungen bewegen können. In einigen Zeolithstrukturen haben die Hohlräume, die groß genug sind, um Gastmoleküle aufzunehmen, die Form von eindimensionalen Kanälen. Beispiele für solche »Faserzeolithe« sind Mordenit und Dachiardit. Gmelinit weist ebenfalls breite Kanäle in einer Richtung auf, die jedoch durch kleinere Kanäle miteinander quer verbunden sind. Weiterhin gibt es Zeolithe, deren Hohlräume derart ausgebildet sind, dass sich die Gastmoleküle in parallelen Ebenen bewegen können. Als Beispiele für solche »lamellare Zeolithe« lassen sich Heulandit, Klinoptilolith und Levynit anführen. Im Blickfeld der vorliegenden Untersuchung sollen aber Zeolithstrukturen stehen, deren Hohlräume eine Diffusion der Gastmoleküle gleichberechtigt in alle drei Raumrichtungen zulassen.¹¹

Solche Zeolithe mit dreidimensionalen Kanalsystemen bilden die größte Gruppe innerhalb der Zeolithstrukturen. Man unterscheidet hier unter anderem »Pentasil« und »Würfelzeolithe«. Pentasil gibt es nur in synthetischer Form. Sie wurden Anfang der 70er Jahre für die Mineralölindustrie entwickelt und dienen dort als Katalysatoren. Bekanntester Vertreter ist ZSM-5. Diese Zeolithstruktur baut sich aus den namensgebenden 5er-Ringen auf und bildet ein dreidimensionales Kanalsystem mit einem Durchmesser von etwa 6 Å.

Sodalithstruktur

Wenden wir uns aber nun denjenigen Würfelzeolithen zu, die den Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit bilden. Grundbausteine sind in unserem Fall Oktaeder mit gekappten Ecken. Die Abbildung 1.1 zeigt einen solchen modifizierten Oktaeder, der auch als Sodalithkäfig oder β -Käfig bezeichnet wird. Es handelt sich um einen 14-Flächner, der sich aus acht sechszähligen und sechs vierzähligen Ringen zusammensetzt. In dieses Gebilde mit 24 Ecken lässt sich eine Kugel mit dem Durchmesser von 6,6 Å einbeschreiben. Die kleineren Öffnungen bewirken jedoch, dass nur kleinere

¹¹Eine ausführlichere Klassifikation der bis dato bekannten Zeolithstrukturen findet sich in dem Handbuch von Barrer [9]. Eine systematische Beschreibung der Zeolithstrukturen enthält auch der Beitrag von J. V. Smith im Handbuch von Jule A. Rabo [191]. Eine einfache, aber sehr anschauliche Auflistung mit zahlreichen Fotos von Mineralien und Strukturbildern bietet das Vorlesungsskript »Silicatchemie« von Caroline Röhr: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html (Stand 29.1.2012).

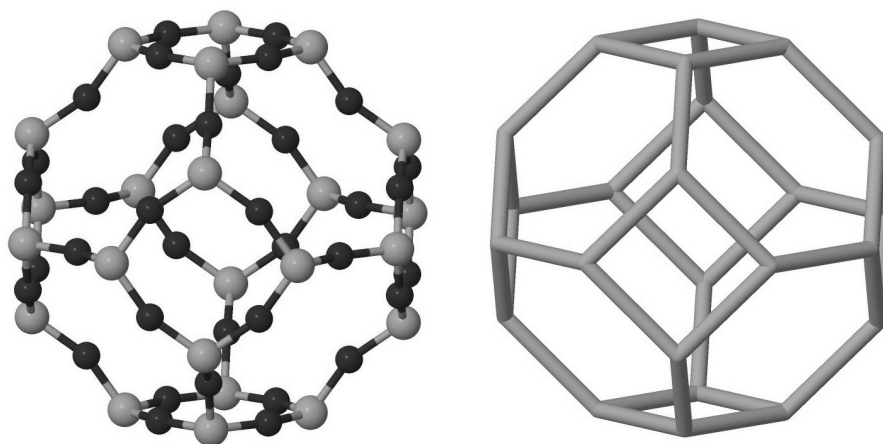


Abbildung 1.1: Der linke Teil der Abbildung zeigt einen sogenannten Sodalith- oder β -Käfig, gebildet aus den hier hellgrau dargestellten T-Plätzen, also Plätzen, an denen Silizium- oder Aluminiumatome zu denken sind, und dunkelgrau wiedergegebenen Sauerstoffatomen, die die T-Plätzen verbinden. Im rechten Teil der Abbildung sind die Sauerstoffatome weggelassen und die 24 T-Plätzen als Ecken des Körpers direkt miteinander verbunden. Durch diese Vereinfachung wird die geometrische Form des 14-Flächners, in den sich eine Kugel mit dem Durchmesser von $6,6 \text{ \AA}$ einbeschreiben lässt, besonders leicht deutlich. Diese und die folgende Abbildung wurden mit dem Programm *Jmol* (<http://jmol.sourceforge.net/>, Stand 29.1.2012) auf der Grundlage von Daten aus der *Database of Zeolite Structures* [12] erzeugt.

Moleküle wie Wasser in diese Käfige eindringen können.

In der Abbildung 1.1 fehlen auf Grund der Übersichtlichkeit die Bindungsarme zu benachbarten Käfigen. Wie verbinden sich nun mehrere Sodalithkäfige miteinander? Im einfachsten Fall teilen sich zwei benachbarte Sodalithkäfige einen vierzähligen Ring, es werden also keine weiteren Bauelemente benötigt. Packt man acht Sodalithkäfige zu einem größeren Würfel zusammen, so entsteht in dessen Zentrum ein weiterer Sodalithkäfig. Dieser Käfig stellt also gleichzeitig den größten Hohlraum der sich ergebenden Struktur dar. Der für die Bewegung von Molekülen zwischen den Käfigen maßgebliche freie Durchmesser der 6er-Ringe, der wesentlich durch die Abmessungen der Sauerstoffatome bestimmt wird, beträgt lediglich $2,8 \text{ \AA}$ und erlaubt somit nur die Diffusion kleinerer Moleküle [9]. Das mag die Ursache sein, weshalb die Struktur von Sodalith nicht überall zu den Zeolithstrukturen gerechnet wird.¹² Sodalith ist ein recht häufig vorkommendes Mineral aus Gruppe der Foide, das oft bläulich schimmert und als Schmuckstein Verwendung findet.

¹²Smith führt Sodalith nur als Feldspatoid auf, Gottardi et al. in ihrer Übersicht der natürlichen Zeolithe sowie die *International Mineralogical Association* führen Sodalith überhaupt nicht auf [33, 77, 191]. Dagegen ist Sodalith sowohl bei Barrer als auch in der *Database of Zeolite Structures* als Zeolith verzeichnet [9, 12].

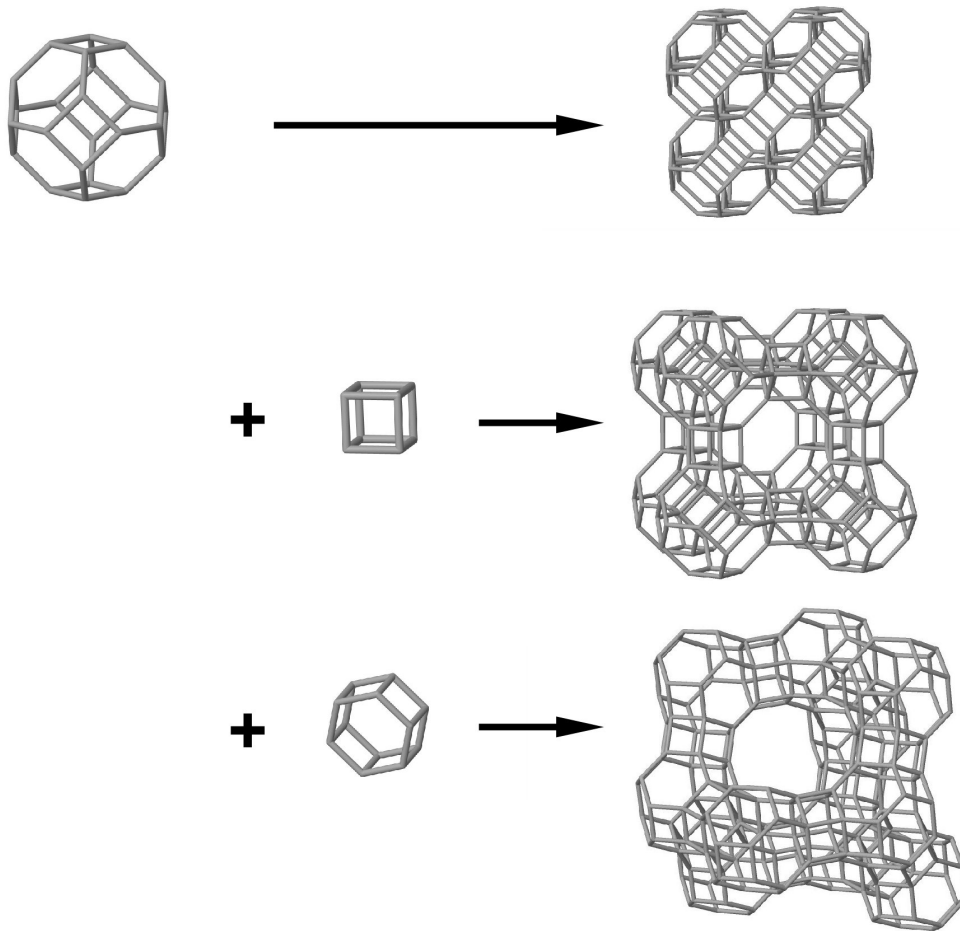


Abbildung 1.2: Die Abbildung verdeutlicht den Aufbau und die strukturelle Verwandtschaft der Zeolithstrukturen von Sodalith (oben), LTA (mitte) und Faujasit (unten). Die Faujasitstruktur besitzen die synthetischen Zeolithe X und Y sowie natürlich vorkommender Faujasit. Hier werden Sodalithkäfige durch hexagonale Prismen miteinander verbunden. Die entstehenden Hohlräume werden als Superkäfige bezeichnet. Es sind mit einem freien Durchmesser von $11,8 \text{ \AA}$ die größten überhaupt bei Zeolithen vorkommenden Poren, sie sind zueinander durch weite, zwölfzählige Fenster geöffnet. Bei der Struktur von LTA (*Linde Type A*) werden die Sodalithkäfige durch Würfel verbunden, es ergeben sich in der Mitte sogenannte α -Käfige. Der namensgebende Sodalith schließlich ist allein aus Sodalithkäfigen aufgebaut, die über die vierzähligen Ringe miteinander verbunden sind.

LTA-Struktur

Um offenere Strukturen zusammenzusetzen, werden neben Sodalithkäfigen weitere, sekundäre Bauteile benötigt. Relevant für die hier zu besprechenden Zeolithstrukturen sind dabei einfache Würfel und hexagonale Prismen. Wird im ersten Fall ein solcher Würfel anstelle von zwei 4er-Ringen benachbarter Sodalithkäfige eingesetzt, so ergibt sich, wie in der Abbildung 1.2 dargestellt, die LTA-Struktur.

Der *IZA-Code* »LTA« steht für *Linde Type A* und deutet auf die geschichtliche Herkunft dieser Zeolithform hin: Waren Zeolithe bis in die erste Hälfte des 20. Jahrhunderts noch eine Spezialität für Mineralogen und wegen ihrer geringen bis dato bekannten Fundmengen ohne kommerzielle Anwendung, so gelang es ab 1949 Robert Milton und Donald Breck in den New Yorker Tonawanda-Laboren¹³ der *Linde Air Product Division* in rascher Folge neue Zeolithe zu synthetisieren, die mit den Buchstaben A, X und Y bezeichnet wurden. Durch die verglichen mit früher schon synthetisierten Zeolithstrukturen einfachen Herstellungsprozeduren und die leicht verfügbaren Rohmaterialien versprachen diese neuartigen Zeolithe erfolgreiche Perspektiven für die *Linde Air Product Division* der *Union Carbide Corporation*.¹⁴ Den Anfang machte der Zeolith *Linde Type A*, der ab 1953 dazu eingesetzt wurde, um die Verunreinigungen von Argon durch Sauerstoff zu beseitigen. Wurde also für diesen ersten kommerziellen Einsatz das Zeolithmaterial als Adsorber benutzt, so fanden ab 1959 Zeolithe auch in großem Umfang als Katalysatoren in der aufstrebenden petrochemischen Industrie ihre Anwendung. Entscheidend dafür war, dass mit den neuentwickelten, offeneren Zeolithstrukturen auch größere Gastmoleküle in das Material eindringen und dort verarbeitet werden konnten [186].

Die Abbildung 1.2 verdeutlicht, dass der Hohlraum, der sich im Zentrum von acht zu einem Würfel zusammengefügt Sodalithkäfigen ergibt, bei Zeolithen vom Typ A größer ist als bei der Sodalithstruktur. Dieser Hohlraum hat hier die Form eines Kubooktaeders mit gekappten Ecken, das heißt eines 26-Flächners, der sich aus zwölf vierzähligen Ringen, acht sechszähligen Ringen sowie sechs achtzähligen Ringen zusammensetzt und in dessen Mitte sich eine Kugel vom Durchmesser 11,4 Å einbeschreiben lässt [9]. Für diesen größeren Hohlraum existiert die traditionelle Bezeichnung α -Käfig, obwohl es sich nach Definition der *IUPAC* eigentlich um

¹³Bis ein Jahr zuvor war in diesen Laboren noch Uran für das *Manhattan Project* verarbeitet worden.

¹⁴Die *Union Carbide Corporation* ist seit 2001 eine Tochtergesellschaft von *Dow Chemical*. Die *Linde Air Product Division* stand Ende der 1940er Jahre in keinem geschäftlichen Zusammenhang mehr mit der deutschen *Linde AG*. Zwar war die Firma 1907 von Carl von Linde zusammen mit Partnern als US-Niederlassung der deutschen Gesellschaft gegründet worden, um auf dem amerikanischen Markt die Geschäfte mit flüssigen Gasen voranzutreiben, jedoch hatte die deutsche Konzernmutter auch als Folge des Kriegseintritts der USA bis 1918 allen Einfluss auf das zwischenzeitlich sehr erfolgreiche Tochterunternehmen verloren. Erst 1999 erwarb die deutsche Linde AG die Markenrechte in den USA zurück – um dann wiederum 2004 den Bereich Kältetechnik an ein US-Unternehmen zu verkaufen. Siehe zur Konzerngeschichte HANS-LIUDGER DIENEL: *Die Linde AG. Geschichte eines Technologiekonzerns 1879-2004*. München 2004.

eine Kavität handelt, da durch die achtzähligen Ringe zwischen zwei benachbarten Hohlräumen dieser Art bei einem freien Durchmesser von 4,1 Å auch größere Moleküle eindringen können [9].¹⁵ Während bei den im Folgenden zu besprechenden Zeolithstrukturen X und Y das Al/Si-Verhältnis in gewissen Grenzen einstellbar ist, sind bei Zeolith A immer genauso viele Aluminium- wie Siliziumatome vorhanden.

Faujasitstruktur

Als nordwestlicher Ausläufer des Kaiserstuhls überragt der Limberg den unmittelbar an seinem Abhang vorbeiströmenden Rhein. Seit vorgeschichtlicher Zeit war dieser strategisch wichtige Ort befestigt. Auf seiner Höhe fand man die Reste einer keltischen Wallanlage und eines römischen Stützpunkts, am Westhang oberhalb des Rheins entstand im 11. Jahrhundert die Limburg, umstritten schon bald zwischen den mächtigen Geschlechtern der Zähringer, Staufer und Habsburger. Als in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts der Oberrhein nach den Plänen des Ingenieurs Tulla begradigt wurde, nutzte man den *Limburgit*, ein basaltisches Ergussgestein aus den Steinbrüchen unmittelbar neben der Burg, als Baumaterial. Der Limburgit ist reich an Einsprenglingen. Fundstücke daraus

»[...] ont fourni depuis longtemps aux collections minéralogiques un assez grand nombre de minéraux cristallisés, de la classe des silicates«,

schreibt Augustin Alexis Damour¹⁶ im Jahr 1842 [38]. Einige dieser recht kleinen Kristallite aus der Sammlung eines Marquis de Drée sind in die Hände des Mineralogen Damour gelangt, der sich an einer chemischen Analyse des Materials versucht. Die Bedingungen sind schwierig, denn es steht ihm nur eine Probe von 0,4 g zur Verfügung. Silizium- und Aluminiumdioxid, Kalk, Natron und Wasser stellt er als Bestandteile fest. Durch große Sorgfalt, die er in seinem Aufsatz mehrfach betont, gelingt es ihm, auch die quantitative Zusammensetzung seiner Probe zu bestimmen und eine Summenformel anzugeben. Er konstatiert schließlich:

»la grande quantité d'eau qu'elle renferme, son gisement et surtout sa forme cristalline, permettent de croire qu'elle constitue une espèce nouvelle.«

¹⁵Die LTA-Struktur lässt sich äquivalent auch beschreiben, indem man die großen α -Käfige über Würfel miteinander verbindet. Dann verbleibt in der Mitte von acht solcher α -Käfige ein Sodalithkäfig. Verbindet man die α -Käfige hingegen über hexagonale Prismen miteinander, so erhält man die KFI-Struktur. Zeolithe mit dieser Struktur wurden erstmals 1963 synthetisiert und damals mit der Bezeichnung ZK-5 belegt (vgl. Kap. 1.2.5). Schließlich lassen sich die α -Käfige über achteckige Prismen miteinander zur Struktur des Zeolithen Rho verbinden.

¹⁶Augustin Alexis Damour wurde 1808 in Paris geboren und starb ebendort im Jahr 1902. Er arbeitete im französischen Außenministerium, widmete sich aber ab 1854 ganz seiner Leidenschaft, der Mineralogie.

1 Einführung

Da es sich offensichtlich um ein Gestein vulkanischen Ursprungs handelt, schlägt Damour vor, dieses neue Mineral nach Barthélemy Faujas de Saint-Fond¹⁷ zu benennen, der sich als Forscher auf dem Gebiet der Geologie von Vulkanen einen Namen gemacht hatte.

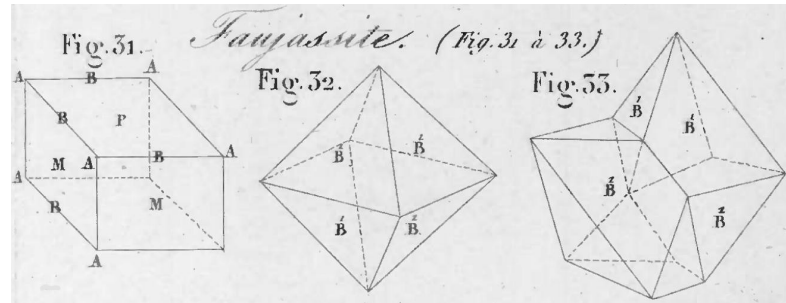


Abbildung 1.3: Alexis Damour hat die Form seiner untersuchten Kristallite als »octaèdre à base carrée, dont la hauteur est au côté de la base à peu près: 4 : 3« beschrieben, auf einer Zeichnung im Anhang seiner Erstveröffentlichung über Faujasit stellt er sie da. Abbildung entnommen aus [38].

Die eigentliche Kristallstruktur von Faujasit wurde endgültig erst 1958 aufgeklärt. Sie ist eng verwandt mit der LTA-Struktur und der von Sodalith. Die Faujasitstruktur lässt sich nachvollziehen, indem man Sodalithkäfige miteinander durch hexagonale Prismen anstelle der sechszähligen Ringe verbindet. So entstehen zwischen den Sodalithkäfigen größere Hohlräume mit einem freien Durchmesser von etwa 11,8 Å [9]. Obwohl im Durchmesser nur wenig größer als die α -Käfige der LTA-Struktur, handelt es sich doch um die größten Hohlräume, die in Zeolithen vorkommen. Eine häufige Bezeichnung lautet dementsprechend »Superkäfig«; wobei es sich auch hier nach den IUPAC-Kriterien natürlich um Kavitäten handelt. Entscheidend für die Diffusivität von Gastmolekülen ist jedoch der im Vergleich zu den Öffnungen innerhalb der LTA-Struktur deutlich größere freie Durchmesser der zwölzfähligen Fenster, durch die benachbarte Superkäfige zueinander geöffnet sind. Dieser Durchmesser ist mit etwa 7,4 Å fast doppelt so groß wie bei den achtfähligen Fenstern zwischen zwei α -Käfigen der LTA-Struktur.¹⁸ Faujasit besitzt somit die offenste aller Zeolithstrukturen, in

¹⁷Barthélemy Faujas de Saint-Fond (1741-1819) studierte Rechtswissenschaft, arbeitete aber wie Damour später aus Leidenschaft für die Mineralogie. Noch unter Ludwig XVI wurde er als Assistent an das *Muséum national d'Histoire naturelle* berufen, nach der Revolution wurde er dort Professor. Sein besonderes Interesse galt der Geologie von Vulkanen und daneben den Ballonexperimenten der Gebrüder Montgolfier.

¹⁸Die Angaben über den »freien Durchmesser« der Öffnungen sowie den Durchmesser der Poren wurden dem Buch von Barrer entnommen, der dafür einen Radius von 1,35 Å für ein Sauerstoffatom annimmt [9]. Das erklärt den deutlich größeren Durchmesser des zwölzfähligen Rings verglichen mit dem achtfähligen der LTA-Struktur.

ihr lässt sich auch am meisten Wasser speichern.¹⁹

Im Jahr 1959 meldete Robert Milton für die *Linde Air Product Division* den Zeolith Linde X in den Vereinigten Staaten zum Patent an. Zusammen mit Donald W. Breck war es ihm zuvor gelungen, erstmals Zeolithe mit der Faujasitstruktur zu synthetisieren [12, 77]. Fünf Jahre später meldete dann Breck den Zeolith Linde Y ebenfalls zum Patent an. Anfangs ging man davon aus, dass es sich bei den Zeolithen X und Y um voneinander verschiedene Typen handelt, da sie sich nicht nur in ihren Synthesepfaden, sondern auch in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden. Tatsächlich konnte später gezeigt werden, dass die Struktur der Zeolithe X, Y sowie des natürlichen Minerals Faujasit im Wesentlichen identisch ist. Die chemischen Eigenschaften unterscheiden sich lediglich infolge der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung, die wiederum auf der abweichenden Zusammenstellung der Ausgangsprodukte für die Kristallisation beruht: Um Zeolith Y anstelle von Zeolith X zu erhalten, wird der Anteil an SiO₂ erhöht. Zeolith Y ist also die siliziumreiche Form, was gleichzeitig mit einem geringeren Anteil der für den Ladungsausgleich erforderlichen Kationen einhergeht. Das wird im Folgenden wichtig sein, wenn wir die Diffusivität von Wasser in diesen Zeolithen betrachten. Per Definition spricht man ab einem Verhältnis von Si/Al > 1,5 von Zeolith Y, bei einem Verhältnis zwischen 1 und 1,5 von Zeolith X [16]. Wie bei anderen Zeolithen auch lassen sich die Kationen austauschen: Für Zeolithe mit Natriumionen war früher die Bezeichnung 13-X gebräuchlich, für solche mit Kalziumionen die Bezeichnung 10-X.²⁰ In dieser Arbeit wird wie in anderen neueren Veröffentlichungen stattdessen die Kurzbezeichnung NaX beziehungsweise NaY verwendet werden. Nach den *IUPAC*-Empfehlungen müsste die Bezeichnung für vollständig wassergefüllte NaX-Zeolithe mit einem Si/Al-Verhältnis von 1,23 lauten:



Und für NaY-Zeolithe mit Si/Al = 2,43 wäre die folgende Bezeichnung korrekt:



¹⁹ Die Hohlräume nehmen einen Anteil 51 % (andere Angabe: 53 % [9]) am Volumen des Materials ein. Das entspricht einem Raumbedarf von 80 Å³ pro Si/Al-Tetraeder, mehr als doppelt so viel wie beispielsweise in Quarz (38 Å³ pro Tetraeder) [77].

²⁰ In früheren Veröffentlichungen vor etwa Mitte der 70er Jahre findet sich fast durchweg diese Nomenklatur, auch für Zeolithe mit LTA-Struktur. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick [9]:

Ältere Bezeichnung	Alternative Nomenklatur	Struktur	Kation
3-A	KA-Zeolith	LTA	K
4-A	NaA-Zeolith	LTA	Na
5-A	CaA-Zeolith	LTA	Ca
13-X	NaX-Zeolith	FAU	Na
10-X	CaX-Zeolith	FAU	Ca

1 Einführung

Natürlicher Faujasit ist dem Zeolithen Y ähnlich: Zu $70 \pm 2\%$ werden die Tetraeder hier mit Silizium im Zentrum gebildet; als Kationen kommt vor allem Natrium und zu geringeren Teilen Kalzium und Magnesium vor [77].

Zeolithe vom Typ X oder Y sind die vermutlich wichtigsten für industrielle Anwendungen [109]. Das liegt an den großen Hohlräumen, die die Möglichkeit bieten, auch größere Moleküle darin zu adsorbieren, aber auch an dem in einem weiten Bereich einstellbaren Kationengehalt. Ein größerer Anteil von SiO_2 bei der Synthese führt zu erhöhter hydrothormaler Stabilität der Struktur und stärkerer Hydrophobie. Rezepte mit einem größeren Anteil von Al_2O_3 ergeben Zeolithe mit einem höheren Adsorptionsvermögen für polare Moleküle [186]. Inwieweit diesem »Maßschneidern« von Zeolithen bei der Synthese Grenzen gesetzt sind, wird im Hinblick auf die Fragestellung dieser Arbeit im Kapitel 1.2.4 erläutert.

Zur Position der Kationen

Wenn man die Wasserdynamik in Zeolithen untersuchen möchte, kommt man nicht umhin, auch die Kationen in der Zeolithstruktur in den Blick zu nehmen. Denn es sind die Kationen in den Hohlräumen, die wesentlich für den hydrophilen Charakter dieser Aluminosilikate verantwortlich sind. Gleichzeitig bestimmen die Kationen auch die Dynamik der Wassermoleküle, indem sie als bevorzugte Adsorptionsplätze dienen und je nach Konfiguration des Systems die Bewegung der Wassermoleküle in charakteristischer Weise beeinflussen.

Typisch für Zeolithe ist der Umstand, dass insgesamt wesentlich mehr mögliche Positionen für die Kationen bekannt als tatsächlich Kationen in der Struktur vorhanden sind [27]. So listet Jörg Kärger in einer Übersicht für die Faujasitstruktur 176 potentielle Kationenpositionen auf, von denen aber selbst im Fall der kationenreichen Form NaX mit $\text{Si}/\text{Al} = 1$ maximal 96 Plätze belegt sein können [109]. Wovon hängt also ab, welche der möglichen Plätze von den Kationen besetzt werden? Eine Randbedingung klang eben bereits an: Je nach Si/Al -Verhältnis ändert sich die Anzahl der Kationen; mit zunehmendem Aluminium- und damit auch Kationengehalt werden Positionen eingenommen, die energetisch weniger begünstigt sind. Auch die Art der Kationen und hier insbesondere ihre Wertigkeit bestimmen die Anordnung; die folgenden Ausführungen beschränken sich jedoch auf die Betrachtung einwertiger Natriumionen. Schließlich bestimmen die Kationen nicht nur über die bevorzugten Adsorptionsplätze der Wassermoleküle, vielmehr stehen Wassermoleküle und Kationen in einer gegenseitigen Wechselwirkung und somit bestimmt auch umgekehrt der Wassergehalt nicht unwesentlich über die Positionierung der Kationen. So sind die Wassermoleküle in den Zeolithen regelmäßig durch Wasserstoffbrücken an ein Kation oder zwischen zwei Kationen gebunden. Es bilden sich daneben aber auch Wasserstoffbrücken zwischen mehreren Wassermolekülen und zwischen Wassermolekülen und den Sauerstoffatomen des Zeolithgerüsts aus [9]. Und die jeweiligen Positionen – mit Ausnahme der als starr zu betrachtenden Zeolithstruktur – bedingen sich

gegenseitig.²¹

Um Aussagen über die Kationenpositionen treffen zu können, bedarf es also klar definierter Systeme – und geeigneter Methoden. Die Röntgenpulverstreuung macht es nicht nur schwierig, die Protonen der Wassermoleküle zu identifizieren, auch die Kationen lassen sich damit nur schwer lokalisieren. Das hat früher zu Spekulationen geführt, das Wasser mit den Ionen fließe frei durch die Kanäle der Zeolithstruktur.²² Inzwischen kennt man im Wesentlichen die möglichen Positionen der Kationen und fraglich ist nurmehr deren Besetzung in Abhängigkeit von den genannten Randbedingungen.

Die Abbildung 1.4 illustriert die potentiellen Kationenpositionen in der Faujasitstruktur, dabei sind die Positionen mit römischen Ziffern numeriert, wobei Positionen mit niedrigeren Ziffern in der Regel bevorzugt eingenommen werden.²³

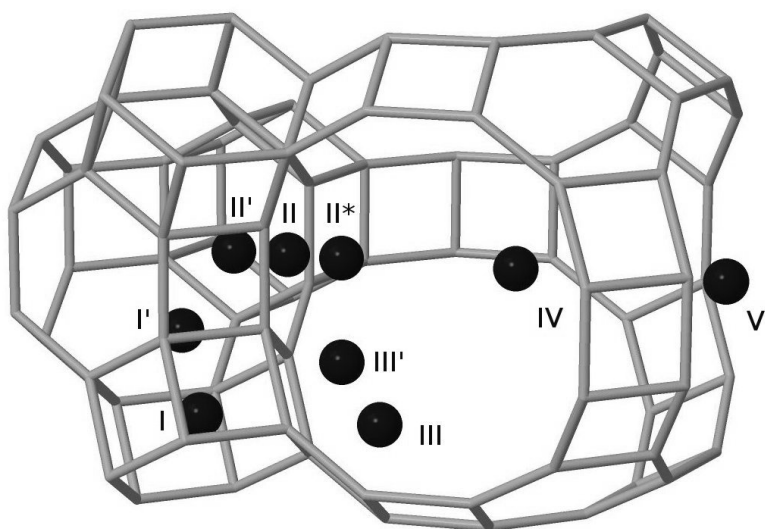


Abbildung 1.4: Mögliche Positionen für die Kationen in der Faujasitstruktur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist beispielhaft jeweils nur eine Kationenposition eines gewissen Typs eingezeichnet, obwohl diese Position mehrfach in der Elementarzelle und auch hier in der Abbildung auftritt. Weiterhin gilt es zu beachten, dass in der Realität die dicht nebeneinander liegenden Positionen nicht gleichzeitig belegt werden, so die Positionen I und I' sowie II*, II und II'.

²¹Daneben postulieren Autoren eine Abhängigkeit der tatsächlichen Kationenpositionen von der Vorgeschichte der Probe [109, 217]. Möglicherweise steht das in Verbindung mit dem Umstand, dass nicht alle von den verschiedenen Gruppen untersuchten Proben sich in einem thermischen Gleichgewicht befanden, vgl. [23] und Kap. 3.2.1.

²²Vgl. dazu die Anmerkungen in [191, S. 39].

²³Eine aktuelle Übersicht findet sich zum Beispiel bei [217], eine tabellarische Auflistung in Abhängigkeit vom Wassergehalt bietet aufgrund von älteren Untersuchungen auch [9]. In manchen Publikationen wird der römischen Ziffer noch ein S für *site* vorangestellt.

1 Einführung

Die Position I befindet sich im Zentrum der hexagonalen Prismen zwischen zwei Sodalithkäfigen. Ein Kation an diesem Ort koordiniert an sechs Sauerstoffatome der umgebenden Zeolithstruktur. Entlang der Symmetrieachse der Prismen in den Sodalithkäfig hinein verschoben existiert daneben eine Position I'. Hier koordiniert ein Kation nur noch an drei benachbarte Sauerstoffatome [217]. Ein Sodalithkäfig ist tetraedisch von vier hexagonalen Prismen umgeben. Die vier übrigen sechszähligen Ringe dieser kleinen Käfige bilden die Öffnungen in die anschließenden Superkäfige. Im Zentrum dieser Ringe befindet sich die Position II. Vor dieser Position, auf der Symmetrieachse der Ringe in den Superkäfig hinein verschoben, liegt die Position II*. In die andere Richtung auf der Achse in den Sodalithkäfig hinein verschoben liegt die Position II'. Im Sodalithkäfig selbst liegen somit die Positionen I' und II' genau gegenüber [217].

Für den Superkäfig werden ganz allgemein mögliche Positionen III nahe der Wände und Positionen IV fernab der Wände als bevorzugte Aufenthaltsorte der Kationen diskutiert [191]. Dabei ist ein Kation auf Position III an den Sauerstoffatomen der vierzähligen Ringe sowie in der Regel an umgebenden Wassermolekülen koordiniert [77]. Meist wird die Position III vor dem vierzähligen Ring in der Mitte zwischen zwei sechszähligen Ringen angenommen. Kirschhock et al. haben daneben eine Position III' eingeführt, die weiter zu einem der sechszähligen Ringe hin verschoben liegt [124]. Die Positionen IV im Zentrum eines Superkäfigs und V im zwölfezähligen Ring zwischen zwei Superkäfigen werden nur für den Fall angenommen, dass die Zeolithe mit Wasser beladen sind, so dass die Kationen auf diesen Positionen von Wassermolekülen umgeben sind [77, 191].²⁴

Anhand der Abbildung 1.4 lässt sich unschwer erkennen, dass die Positionen I' und I sowie II', II und II* sehr eng beieinander liegen. Aufgrund der gegenseitigen Abstoßung ist eine jeweils gleichzeitige Belegung durch Kationen hier sehr unwahrscheinlich. Es handelt sich vielmehr um alternative Positionen, auf denen sich ein Kation je nach chemischer Umgebung anordnen wird [124, 191].

Wie bereits angesprochen bereitet die Bestimmung der Verteilung der Kationen auf die möglichen Positionen mittels klassischer Streumethoden Schwierigkeiten, zumal bei höheren Temperaturen.²⁵ Vor diesem Hintergrund haben Buttefey et al. Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, um die Kationenverteilung für dehydrierte Zeolithe mit Faujasitstruktur und unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis aufzuklären. Dabei wurde angenommen, dass die Verteilung der Kationen maßgeblich durch die

²⁴Die eben dargestellten Kationenpositionen werden in der Literatur nur bedingt einheitlich bezeichnet. So benennen Buttefey et al. mit Position II auch den Ort *vor* dem sechszähligen Ring im Superkäfig, der hier als II* bezeichnet wird [27]. Die gleichen Autoren geben dem hier mit Position V benannten Ort die Bezeichnung Position III', die Kirschhock et al. wie dargestellt bereits anders verwendet haben [27, 124].

²⁵Die Auswertung von ²³Na-MAS-NMR-Spektren durch Feuerstein et al. für dehydrierte Zeolithe vom Faujasittyp in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis brachte dagegen brauchbare Ergebnisse, die mit den hier in der Folge vorgestellten Befunden von Buttefey et al. in guter Übereinstimmung stehen [52].

abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Kationen bestimmt wird [27].²⁶ Bei einem Verhältnis $\text{Si}/\text{Al}=3$, was im Mittel sechs Natriumkationen je $1/8$ Elementarzelle bedingt, ergaben die Simulationen, dass sich zwei Kationen auf Position I und vier auf Position II* anordnen.²⁷ Beide Positionen wären mithin vollständig belegt; auf den Positionen I' und III wurden hingegen keine Kationen gefunden. Neben dieser Konfiguration wurden aber auch weitere, metastabile Zustände beobachtet: Hierbei war die Position II* erneut vollständig belegt, anstelle auf Position I fanden sich aber Wassermoleküle auch auf Position I'. Die benachbarte Position I blieb in diesen Fällen in Übereinstimmung mit dem oben dargestellten Prinzip unbesetzt, wohingegen auf der Position I' auf der anderen Seite des hexagonalen Prismas wieder Kationen festgestellt wurden. Mit zunehmendem Kationengehalt ließ sich diese Konfiguration, bei der anstelle der Position I die beiden benachbarten Positionen I' belegt werden, häufiger beobachten. Bei einem Si/Al -Verhältnis von 2,4 und im Mittel 7 Kationen je $1/8$ Elementarzelle – wie es nahezu der in dieser Arbeit untersuchten Probe entspricht – wurden davon ein Kation auf Position I, zwei Kationen auf Position I' und vier Kationen auf Position II* beobachtet.²⁸ In guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnisse ergaben die Simulationen, dass im NaY-Zeolithen stets alle Positionen II*/II mit Kationen belegt sind [52]. Bei einem Si/Al -Verhältnis von 2,0 werden darüber hinaus auch alle Positionen I' belegt, andere Positionen (III, III') werden im dehydrierten NaY-Zeolithen erst bei höherem Kationengehalt belegt, mithin auch im Zeolithen NaX.²⁹

Wie ändern sich die Positionen der Kationen nun, wenn Wasser in den Zeolithkägigen adsorbiert wird? Kirschhock et al. haben NaY-Proben ($\text{Si}/\text{Al}=2,43$), die trotz vorherigen Erhitzens noch wenige Wassermoleküle enthielten, mittels Röntgenstreuung untersucht [124].³⁰ Sie fanden Kationen auf Position I in allen hexagonalen Prismen. Offenbar durch den Einfluss der verbleibenden Wassermoleküle in den großen Hohlräumen würden die Kationen von Position II auf die Position II* in den

²⁶Was soweit einfach klingt, ist nach Aussage der Autoren selbst nicht unproblematisch: Denn je nach Si/Al -Verhältnis verändert sich auch die Anordnung der Silizium- und Aluminiumatome, die wiederum nicht *per se* bekannt ist. Somit müsste man genau genommen viele Simulationen bei verschiedenen Anordnungen durchführen und anschließend mitteln.

²⁷Buttefey et al. verorten die Position II im Superkäg vor den sechszähligen Ringen, mithin am Ort der Position II* nach der Benennung in Abbildung 1.4 und Tabelle 1.1 [27].

²⁸Die durch die Simulation bestimmte Verteilung findet sich durch die Ergebnisse aus Experimenten bestätigt, wie sie ebenfalls im Artikel von Buttefey et al. aufgeführt werden. Bei einem Si/Al -Verhältnis von 2,35 liefert das Experiment für die Position I 1 (0,875) Kation, für die Position I' 2,36 (2,25) Kationen und für die Position II*/II 3,76 (4) Kationen. In Klammern ist jeweils der Wert aus den Monte-Carlo-Simulationen von Buttefey et al. gegeben [27].

²⁹Wie erwähnt verorten Buttefey et. al die Position III' abweichend von Kirschhock et. al [124]. Bei Buttefey et al. findet sich die Position III' in Richtung der Mitte der zwölfzähligen Ringe verschoben [27]. Die Situation im Superkäg des Zeoliths NaX unterscheidet sich nur durch die zusätzliche Anzahl an Kationen auf Position III [187].

³⁰Die Messungen fanden im Debye-Scherrer-Verfahren auf Stoe Stadi P-Diffraktometern der Arbeitsgruppe Fuess an der TU Darmstadt statt [124].

1 Einführung

Position	Anordnung	Besetzung		
		dehydriert [27]	teilhydriert [124]	NaBrY, hydriert [23]
I	im hexagonalen Prisma	1	0,96	–
I'	vor Prisma im Sodalithkäfig	2	2,01	3+1
II	im 6er Fenster zwischen Sodalith- und Superkäfig	–	0,69	–
II'	wie II, aber davor im Sodalithkäfig	–	–	–
II*	wie II, aber davor im Superkäfig	4	0,82	4
III	im Superkäfig	–	–	–
III'	im Superkäfig	–	2,38	–
IV	im Superkäfig	–	–	–
V	im 12er Fenster zw. Superkäfigen	–	–	–

Tabelle 1.1: Mögliche Positionen der Kationen in Zeolithen mit Faujasitstruktur. Die Besetzung ist hier bei einem Si/Al-Verhältnis von 2,4 und pro 1/8 Elementarzelle, also pro Einheit aus Sodalith- und Superkäfig angegeben, entsprechend der Abbildung 1.4. Die Angabe in der letzten Spalte bezieht sich auf das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Material (NaY-Zeolithe mit Si/Al=2,43 und durch NaBr blockierten Sodalithkäfigen), mehr dazu im Kapitel 3.2.2.

Superkäfig verlagert.³¹ Die Position III/III' in den Superkäfigen wird überhaupt erst durch die Anwesenheit von Wassermolekülen mit Kationen besetzt, darauf deutet eine Korrelation zwischen der Anzahl der Wassermoleküle und der besetzten Positionen III' hin. Die Wassermoleküle ordnen sich dabei zwischen den Positionen II* und III an und bewirken eine Verschiebung der Kationen aus der symmetrischen Position III auf eine Position III' näher an der benachbarten Position II*. Eine entsprechende Komplexbildung aus Wassermolekülen und Kationen auf den Positionen II* und III' wird aufgrund der Besetzungszahlen für etwa 80 % der Superkäfige angenommen. In den übrigen Superkäfigen sind nach der Interpretation von Kirschhock et al. vier Kationen auf Position II angeordnet, womit diese Position vollständig belegt wäre. Der grundsätzliche Befund, dass die Position III oder III' erst bei höherem Kationen- oder Wassergehalt eingenommen werden, deckt sich mit früheren Beobachtungen an teilweise und vollständig hydrierten NaY-Zeolithen [9].

Eine wichtige Frage bleibt somit offen oder wird für die verschiedenen Systeme unterschiedlich beantwortet: Sind unabhängig von der Wasserbeladung alle Positionen II/II'/II* mit Kationen belegt, so dass dadurch der Durchgang zwischen Super-

³¹Diese Aussage widerspricht dem Befund von Buttefey et al., die in ihren Simulationen die Kationen im dehydrierten Zeolithen auf Position II* festgestellt haben [27].

und Sodalithkäfig für Gastmoleküle weitgehend blockiert oder zumindest behindert wird [120, 187]?³² Nach den Berichten von Kirschhock et al. wird man davon nicht mehr ausgehen können. Dass daneben nach dem weitgehend übereinstimmenden Befund verschiedener Arbeitsgruppen Kationen vor allem auf den Positionen I oder I' angeordnet sind, ist für die Wasserdynamik weniger bedeutsam. Im Gegensatz zur Situation in den Zeolithen NaA und NaCaA wirkt sich die Position der Kationen in der Faujasitstruktur ohnehin nur wenig auf die Diffusivität der Wassermoleküle auf größeren Skalen aus, da die Position V in der Mitte des zwölfzähligen Rings zwischen zwei Superkäfigen zwar eine mögliche, jedoch eine energetisch sehr ungünstige und daher eher selten besetzte Position ist, der Diffusionsprozess zwischen den Superkäfigen mithin also nicht durch die Kationen beeinflusst wird [109].

1.2.3 Zeolithe in der Natur

Zeolithe seien wegen ihrer Mannigfaltigkeit »*the pride of mineralogists*«, so zitiert Richard M. Barrer den Professor für Mineralogie und Gründungsdirektor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silikatforschung, Wilhelm Eitel [9].³³ Ungeachtet seiner überzeugten Mitarbeit im Nationalsozialismus galt Eitel 1978, ein Jahr vor seinem Tod, offensichtlich international noch als eine Autorität, die man gerne zitierte, wenn man über Silikate publizierte.³⁴

Aus Sicht der Mineralogie gehören die natürlich vorkommenden Zeolithe zur Mineralklasse der Silikate und hier zur Unterklasse der Gerüstsilikate, bei der ein Sauerstoffion die Verbindung zwischen zwei SiO₄-Tetraedern bildet. Die Zeolithgruppe zeichnet sich nach Definition der *International Mineralogical Association (IMA)*

³²Inwieweit die Superkäfige blockiert sind, entscheidet sich auch anhand der Frage, wie stark die Kationen beweglich sind. Allgemein gilt, dass sie nicht als feststehend auf ihren Positionen betrachtet werden können. Somit ist das Eindringen von Wasser in die kleinen Käfige zwar stark behindert, aber nicht unmöglich.

³³Zu Wilhelm Eitel (1891-1979), der sich mit der Machtübernahme der Nationalsozialisten unter den Leitern der Kaiser-Wilhelm-Institute dadurch hervortat, dass er sein Institut besonders nachdrücklich der Unterstellung unter die NS-Bürokratie andiente, siehe die Studie von HEIKO STOFF: »*Eine zentrale Arbeitsstätte mit nationalen Zielen.*« *Wilhelm Eitel und das KWI für Silikatforschung 1926-1945.* – In: Helmut Maier (Hg.): *Gemeinschaftsforschung, Bevollmächtigte und der Wissenstransfer. Die Rolle der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft im System kriegsrelevanter Forschung des Nationalsozialismus.* Göttingen 2007. S. 503-560. Ein Vorabdruck dieses Forschungsberichts ist online verfügbar: <http://www.mpiwg-berlin.mpg.de/KWG/Ergebnisse/Ergebnisse28.pdf> (Stand 30.1.2012). Eitel wurde wegen seiner Tätigkeit im Sinne des Nationalsozialismus noch 1945 von der Leitung des Instituts entbunden und entlassen. Es gelang ihm jedoch, sich gegenüber der *Field Information Agency Technical (FIAT)*, die die Indienstudie von deutschen Wissenschaftlern für die USA betrieb, als wissenschaftlich und für die Rüstungsforschung so bedeutsam darzustellen, dass er 1946 in die USA einreisen konnte, um dort für die US-Navy tätig zu werden.

³⁴Zu seinen Standardwerken über Silikate zählt: WILHELM EITEL: *Physikalische Chemie der Silikate.* Leipzig 1929. Während seiner Zeit in den USA nach dem Krieg erschien das mehrbändige Handbuch WILHELM EITEL: *Silicate Science.* New York u.a. 19XX. Der Band IV dieses Handbuchs enthält ein umfangreiches Kapitel über Zeolithe.

1 Einführung

weiterhin dadurch aus, dass die Kristallstruktur Hohlräume in Form von Käfigen oder Kanälen aufweist, in denen neben Kationen normalerweise Wasser eingelagert ist, dass in der Regel unterhalb von 400°C durch Erhitzen aus den Hohlräumen reversibel entfernt werden kann [33]. So weit wenig Neues. Neu ist aber einmal mehr die Nomenklatur für die Zeolithe: Für die Mineralogen entscheidet unabhängig vom Si/Al-Verhältnis und den eingelagerten Gastmolekülen allein die Kristallstruktur über die Zugehörigkeit zu einer Zeolithserie.³⁵ Innerhalb einer Serie unterscheidet man die Varianten durch das mittels Bindestrich angehängte chemische Symbol für die überwiegend vorkommenden Kationen. So trägt die natürliche Entsprechung für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten NaY-Zeolithe den Namen Faujasit-Na.

Nicht für alle chemisch synthetisierten Zeolithe wurde bisher ein Pendant in der Natur gefunden. Während Barrer 1978 noch 42 natürliche Zeolithe auflistet, sind es bei Gottardi et al. bereits 46 und zuletzt in der Übersicht der IMA werden ohne die Varianten 60 Seriennamen gelistet, das entspricht etwa einem Drittel der bisher im Labor erzeugten Strukturen [9,33,77]. So kommen die in der industriellen Anwendung weit verbreiteten Zeolithe mit LTA-Struktur nach bisherigem Kenntnisstand in der Natur nicht vor [191].

Zu den Hauptfundorten von zeolithhaltigem Gestein zählen in Europa der Kaiserstuhl, der Vogelsberg und der Ätna auf Sizilien. Unschwer lässt sich dadurch auf die Entstehungsumstände schließen. Tatsächlich sind die meisten Vorkommen hydrothermalen Ursprungs: Bei Sasbach im Kaiserstuhl, von woher die erstmals beschriebenen Faujasite stammen (s. Kap. 1.2.2), finden sich die Zeolithkristalle eingelagert in Hohlräumen des Limburgits, einem basaltischen Ergussgestein. Bis zu 2 mm groß sind die Kristalle, die dort entdeckt wurden [77]. Nur wenige Kristalle in der Natur erreichen indes diese Größe. Meist sind die Zeolithe stattdessen mikrokristallin mit Durchmessern von wenigen Mikrometern. Man geht davon aus, dass sich in der flüssigen Basaltlava Bläschen bilden, die später von Flüssigkeiten durchflossen werden, woraus bei geeigneter Zusammensetzung und passenden Bedingungen Zeolithe entstehen [191].

Daneben finden sich Zeolithe auch in Sedimentgestein, wobei auch hier die Kristallite ursprünglich in vulkanischem Kontext entstanden und später dann unter Wasser, in Salzlagerstätten oder in Tuffstein abgelagert wurden. Für Faujasit sind allerdings weltweit nur zwei Fundorte bekannt, auf Hawaii und in Kalifornien, an denen das Vorkommen sich auf eine sedimentäre Entstehung zurückführen lässt [77]. Schließlich kommt Zeolith auch in größeren Tiefen vor, wo weder eine vulkanische noch eine sedimentäre Entstehung angenommen werden können. Auf die möglichen Entstehungsbedingungen durch Gesteinsmetamorphose soll hier nicht eingegangen werden.

³⁵Jedoch keine Regel ohne Ausnahme: Klinoptilolith und Heulandit besitzen die gleiche Kristallstruktur und unterscheiden sich nur durch das Si/Al-Verhältnis. Es gilt für Heulandit $\text{Si}/\text{Al} < 4,0$, bei größerem Siliziumgehalt handelt es sich um Klinoptilolith [33].

Ein kommerzieller Abbau von Zeolithen lohnt sich nur selten. An den meisten Orten schwankt die Zusammensetzung des anstehenden Gesteins hinsichtlich der Kristallstruktur, dem Kationengehalt und der Dispersität der enthaltenen Zeolithe [9]. Darüber hinaus sind die vorkommenden Mengen häufig sehr gering, obwohl die zeolithhaltigen Gesteinsschichten Mächtigkeiten von bis zu einhundert Metern aufweisen können. So enthält das Vorkommen in Sasbach am Kaiserstuhl insgesamt nur etwa ein Kilogramm an Faujasiten [191].

Lohnenswert sind Abbau und Verwendung von natürlich vorkommenden Zeolithen dann, wenn es auf die Reinheit des Materials nicht ankommt und große Mengen benötigt werden, wie sie nur an wenigen Orten und von bestimmten Zeolithen vorkommen. So werden heute vor allem Lagerstätten mit Klinoptilolith ausgebeutet [33], daneben werden Erionit, Phillipsit, Mordenit und Chabasit kommerziell abgebaut [191, 211]. Schätzungen zufolge – genaue Zahlen liegen für die meisten Länder nicht vor – wurden im Jahr 2008 zwischen 2,5 und 3 Millionen Tonnen natürlicher Zeolith abgebaut, der mit Abstand größte Teil davon in China. Der Marktpreis liegt bei etwa 100\$ je Tonne [211]. Für die meisten und wichtigsten kommerziellen Anwendungen kommen natürliche Zeolithe wegen der genannten Nachteile nicht in Betracht, hierfür wird das benötigte Material synthetisiert.

1.2.4 Synthese von Zeolithen

Wie lassen sich Zeolithe im Labor erzeugen? Das Vorgehen ist auf den ersten Blick einfach: Aus einem geeigneten Synthesegel, das die benötigten Zutaten enthält, wachsen nach einiger Zeit bei passender Temperatur Zeolithkristalle [191]. Rezepte für eine entsprechende Zeolithsynthese finden sich frei zugänglich und übersichtlich gelistet im Internet.³⁶ Danach gilt es, Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 und H_2O im notwendigen Verhältnis zueinander und in einer geeigneten Abfolge miteinander zu vermischen und dann bei 100°C zu warten, bis die Kristallisation abgeschlossen ist. Die Schwierigkeiten liegen – man ahnt es – im Detail.

Die vielfältigen Zeolithstrukturen setzen sich mehr oder weniger aus den gleichen Ausgangsprodukten zusammen, eben einer alkalischen, wässrigen Lösung von Silizium- und Aluminiumverbindungen. Welche der Strukturen entsteht, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zu ihnen zählen unter anderem die Reaktionstemperatur, die Aufheizrate, Konzentration und mögliche Verunreinigungen der Ausgangsprodukte, die Viskosität und Alterung des erhaltenen Synthesegels sowie die mögliche Zugabe von Impfkristallen [17]. Keine der kristallinen Phasen ist zu hohen Temperaturen hin stabil: beim Erhitzen entweicht zuerst das Wasser aus den Hohlräumen, bei höheren Temperaturen (NaA-Zeolith: 700°C, Faujasite: 760°C) bricht die Struktur zusammen [191]. Die thermodynamisch stabilen Phasen, die sich dann bilden

³⁶Ausführliche Informationen zur Zeolithsynthese und eine Auswahl an Rezepten bieten zum Beispiel die *Synthesis Commission* der IZA: <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm> (Stand 30. 1. 2012).

1 Einführung

(Silikate, Quarz), sind wesentlich dichter als die Zeolithstrukturen. Letztlich ist die Zeolithsynthese ein kinetisch kontrollierter Prozess: Die Kunst der Herstellung von Zeolithen besteht demnach darin, die Reaktion so zu steuern, dass nur diejenige metastabile Phase entsteht, die erzeugt werden soll.

Die Herausforderungen steigen, wenn nicht nur Kristalle einer bestimmten Struktur gezüchtet werden sollen, sondern darüber hinaus weitere Anforderungen an das Zeolithmaterial gestellt werden: Wie im nächsten Kapitel erläutert wird, gehört der Zeolith NaY zu den industriell am häufigsten eingesetzten Zeolithen. Für den Einsatz als Katalysator in der Erdöl-Raffinerie wird das Zeolithmaterial, das ursprünglich mit einem hohen Aluminiumgehalt ($\text{Si}/\text{Al} < 2,8$) synthetisiert wurde, nachträglich dealuminisiert. Christine Berger hat sich nun in ihrer Doktorarbeit der Aufgabe angenommen, eine Synthese von NaY-Zeolithen mit hohem Siliziumgehalt zu versuchen [16, 17]. Eine weitere Bedingung war, möglichst große Kristallite herzustellen, um PFG-NMR-Diffusionsmessungen an dem Material zu ermöglichen. Die übliche Kristallitgröße von industriell synthetisierten NaY-Zeolithen beträgt weniger als 1 μm .

Zwei Herstellungsmethoden hat Christine Berger in ihrer Arbeit systematisch variiert und auf das beste Ergebnis hin untersucht: Die Synthese in Gegenwart von Triethanolamin und die Zugabe von Kronenether bei der Synthese. Von beiden Zusatzstoffen wird berichtet, dass sie das Wachstum größerer Kristallite ermöglichen.

Triethanolamin ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) komplexiert Al^{3+} -Ionen und verzögert dadurch die Bildung von weiteren Kristallisationskeimen. Das wiederum ermöglicht das Wachstum von größeren Kristalliten: Bis zu 245 μm große NaY-Kristallite wurden mit Hilfe der Zugabe von Triethanolamin bereits synthetisiert, allerdings bei einem vergleichsweise geringen Siliziumgehalt ($\text{Si}/\text{Al} = 1,7$). Christine Berger hat nun versucht, den Siliziumgehalt schrittweise zu erhöhen. Die Folge war dann aber, dass die Kristallite zunehmend von Überwucherungen an der Oberfläche besetzt waren. Schon bei einem Siliziumgehalt von $\text{Si}/\text{Al} = 2,1$ war die oktaedrische Form der Kristallite unter dem Elektronenmikroskop nicht mehr zu erkennen. Ein weiterer Nachteil der Synthese in Gegenwart von Triethanolamin ist das gleichzeitige Entstehen von Zeolith P. Dieser Zeolith besitzt dieselbe Struktur wie das natürliche Mineral Gismondin (*IZA-Code*: GIS) und damit kleinere Hohlräume (Porengröße etwa 4,5 auf 3,1 Å) als Zeolithe mit Faujasitstruktur. Die Kristallisationsbereiche der Zeolithe X, Y und P sind benachbart, das erklärt, warum anstelle des erhofften Zeoliths NaY in den Syntheserversuchen zu bis zu 60 % Zeolith P entstand. Für die beabsichtigten Diffusionsmessungen ist ein solches Phasengemisch nicht zu gebrauchen. Der Anteil von Zeolith P lässt sich zwar durch eine kürzere Kristallisationsdauer verringern, dann bleibt aber auch die Größe der Kristallite hinter den Erwartungen zurück. Die Zugabe von Impfkristallen wiederum verhindert das Entstehen einer Fremdphase, führt aber in noch stärkerem Maße zu Überwucherungen.³⁷

³⁷Auf der Oberfläche der dem Synthesegel zugefügten Impfkristalle mit der erwünschten Kris-

Seit Anfang der 1990er Jahre kennt man einen Weg, Zeolith Y mit höherem Siliziumgehalt direkt, ohne nachträgliche Dealuminisierung herzustellen: Die Zugabe von Kronenether³⁸ bewirkt, dass die Menge an Natriumhydroxid im Synthesegel verringert werden kann. Dieses Gel ist dadurch weniger basisch, der Siliziumgehalt kann erhöht werden, ohne dass sich störende Fremdphasen bilden. Bei der Synthese von Zeolith Y wird angeblich in jeden Superkäfing eines der Kronenethermoleküle eingebaut. In der Praxis kommt es allerdings auch bei dieser Herstellungsvariante zu Überwachungen der Kristallite. Diesen Überwachungen kann nach den Erkenntnissen von Christine Berger vorgebeugt werden, indem die Alterungsdauer des Synthesegels vor Beginn der eigentlichen Synthese verringert wird. Dadurch sinkt die Anzahl der Kristallisationskeime und es entstehen im Anschluss nicht mehr, sondern größere Kristallite. Auf diese Art konnten bei völligem Verzicht auf eine vorangegangene Alterung phasenreine Kristalle mit einer maximalen Kristallitgröße von 4,7 µm bei geringer Dispersität und hohem Siliziumgehalt (Si/Al etwa 3-4) synthetisiert werden [16,17].³⁹

Es bleibt festzuhalten, dass sich die Synthese insbesondere von NaY-Zeolithen mit höherem Siliziumanteil und Kristallitgrößen über einem Mikrometer schwierig gestaltet. Bisher ist es jedenfalls nicht gelungen, phasenreinen Zeolith NaY mit Kristallitgrößen von einigen zehn Mikrometern zu synthetisieren, wie das bei der aluminiumreichen Form NaX oder dem Zeolithen NaA möglich ist.⁴⁰ Dass die Problematik der Synthese von größeren Zeolithkristallen durchaus im Fokus der internationalen Wissenschaft steht, mag abschließend der Hinweis darauf verdeutlichen, dass es sowohl in der Vergangenheit abgeschlossene wie derzeit laufende Projekte gibt, die das Wachstum von Zeolithkristallen weitgehend außerhalb des

tallstruktur bilden sich Kristallisationskeime, die sich später in die Lösung absetzen. Aus den Kristallisationskeimen wachsen neue Kristallite heran, ebenso wachsen die Impfkristalle selbst weiter. Ist nun die Viskosität des Synthesegels zu hoch, können sich neue Kristallite und Impfkristall nicht weit genug voneinander entfernen und es kommt zu Überwachungen [17].

³⁸ Kronenether ist ein zyklischer Ether, der sich aus der ringförmigen Aneinanderreihung von Ethylenoxyeinheiten ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ergibt. Der Name beruht auf der Form der Moleküle, die an eine Krone erinnert. Nach einer vereinfachten Nomenklatur wird Kronenether mit m Ringgliedern und n Sauerstoffatomen als m -Krone- n bezeichnet. Der für die Zeolithsynthese meist zugefügte Ether 15-Krone-5 ist demnach eine fünfzackige Krone mit 15 Ringgliedern.

³⁹ Anschließend Versuche, die Kristallitgröße durch Verkürzung auch der Homogenisierungsphase vor der Synthese noch weiter zu erhöhen, erbrachten zwar größere Kristallite (bis zu 6,8 µm), aber zu Lasten einer größeren Dispersität und der Beimischung von Fremdphasen. Letztere entstanden auch, wenn versucht wurde, durch zusätzliche Impfkristalle die Kristallgröße weiter nach oben zu treiben. Die Einkristalle mit bis zu 13 µm Größe zeigten zudem wieder Überwachungen an der Oberfläche. Auch andere Herstellungsversuche, etwa die Kombination aus Triethanolamin und Kronenether, führten nicht zum Erfolg [17].

⁴⁰ NaX-Zeolithe lassen sich schon länger mit Kristallitgrößen bis zu 100 µm synthetisieren. Im Rahmen dieser Arbeit fanden Messungen an NaX-Zeolithen mit einer Kantenlänge von etwa 35 µm statt. Eine aktuellere Veröffentlichung von Yang et al. beschreibt die Synthese von NaA-Zeolithen mit Kantenlängen von bis zu 35-40 µm und NaX-Zeolithen mit bis zu 75-80 µm Kantenlänge [218].

1 Einführung

Einflusses des Schwerkraft in der internationalen Raumstation *ISS* mit dem auf der Erde vergleichen.⁴¹

1.2.5 Verwendung von Zeolithen

Für Zeolithe, sowohl natürlichen Ursprungs wie in den synthetisierten Varianten, gibt es ein weites Feld möglicher Verwendungen. Diese Verwendungsmöglichkeiten erschließen sich aus den besonderen Eigenschaften des Materials: Durch die poröse Struktur weisen Zeolithe eine große innere Oberfläche (einige 100 m² pro Gramm) auf. Im Zusammenspiel mit der negativen Ladung der Alumosilikatstruktur und den positiv geladenen Kationen ergibt sich eine hohe Affinität zu polaren Gastmolekülen, die an der Oberfläche der Poren adsorbiert werden. Die Ladungsverteilung in den Hohlräumen ermöglicht weiterhin den Einsatz von Zeolithen als Katalysator. Dadurch dass eine Vielzahl von Strukturen existiert und die Kationen austauschbar sind, lassen sich Zeolithe in einem gewissen Rahmen ihrem jeweiligen Einsatzzweck anpassen.

Die wichtigsten Anwendungen von Zeolithen lassen sich grob den Bereichen Kationenaustausch, Adsorption und Katalyse zuordnen, auf sie wird im Folgenden noch genauer eingegangen. Darüber hinaus finden Zeolithe aber für ganz unterschiedliche, teilweise exotische oder gar esoterische Zwecke Verwendung, wie etwa als Hautsalbe, als Füllstoff in Papier, als Katzenstreu, als Zusatzstoff im Tierfutter⁴², zum Filtern von Wasser aus Aquarien oder Schwimmbädern, als Zuschlagstoff für Baustoffe und zum Bau von Farbstofflasern⁴³.

⁴¹Zu den abgeschlossenen Projekten unter dem Dach der NASA siehe BURCU AKATA, BILGE YILMAZ, SIRICHARN S. JIRAPONGPHAN, JULIUSZ WARZYWODA, ALBERT SACCO JR.: *Characterization of zeolite Beta grown in microgravity*. Microporous and Mesoporous Materials **71** 1-9 (2004) und http://www.nasa.gov/mission_pages/station/science/experiments/ZCG.html (Stand 30.1.2012). Zu den geplanten oder laufenden Projekten im europäischen Weltraumlabor Columbus vergleiche MAIKE KEUNTJE: *Countdown für Columbus*. Physik Journal **6**, Heft 12, S. 7 (2007).

⁴²Der verwendete Klinoptilolith soll Pilzgifte in sich aufnehmen und so Verdauungsstörungen bei den Tieren vorbeugen.

⁴³Dabei wird ausgenutzt, dass in der porösen Zeolithstruktur Moleküle mit entsprechenden optischen Eigenschaften in regelmäßiger Anordnung und vorgegebener Ausrichtung präpariert werden können. Laserlicht, das regelmäßig senkrecht zur Molekülachse abgestrahlt wird, weist dadurch eine Vorzugsrichtung auf. Leider sind die typischen Zeolithporen zu klein für viele Farbstoffmoleküle. Und Lanthanidionen, die ansonsten durch ihre langlebigen Anregungszustände für den Einsatz in Lasern geeignet wären, scheiden aus, da sie im Infraroten bei einer Frequenz abstrahlen, die das Wasser in den hydrophilen Zeolithporen wieder absorbiert. Ein anderes Problem sind (auch hier!) die kleinen, nur mikrometergroßen Kristallite; in der Praxis würden Proben in Millimetergröße benötigt. Dementsprechend gibt es Versuche, die Kristallite in Polymermischungen mit angepasstem Brechungsindex einzuschließen [127].

Ionenaustauscher

In den vorangegangenen Unterkapiteln über den Aufbau der Zeolithe wurde bereits dargelegt, dass die zum Ladungsausgleich benötigten Kationen nicht Teil der eigentlichen Kristallstruktur sind. Mithin sind die Kationen insbesondere bei der Befüllung der Hohlräume mit Wasser vergleichsweise beweglich. Weiterhin sind neben den Natriumionen auch die Kationen der anderen Alkali- und Erdalkalimetalle in der Lage, einen Ladungsausgleich herzustellen. Zeolithe eignen sich somit als Ionenaustauscher.

Durch diese Eigenschaft sind Zeolithe auch im Alltag der meisten Menschen in den Industriestaaten präsent: Sie bilden einen Hauptbestandteil von Waschmitteln [189]. Schmutzlösend wirken in Waschmitteln Tenside mit ihrem amphiphilen Charakter. Diese Wirkung der Tenside wird aber durch hartes, also kalzium- und magnesiumreiches Wasser reduziert. Kalzium- und Magnesiumionen verbinden sich mit den Seifen zu einem Grauschleier, der sich auf den Stoffen niederschlägt. Außerdem lagern sich die Erdalkalisalze Kalzium- und Magnesiumcarbonat an den Wänden der Heizstäbe der Waschmaschinen ab. Als Enthärter wurden früher Kalziumfänger wie Natriumpolyphosphat eingesetzt. Die phosphathaltigen Abwässer führten jedoch zur Eutrophierung von Seen, Flüssen und Meeren. Seit den achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts wird stattdessen vor allem Zeolith NaA zur Wasserenthärtung eingesetzt. Die höhergeladenen Erdalkalikationen dringen mit dem Waschwasser in die Poren der Zeolithe ein und ersetzen dort die Natriumionen. Das Wasser wird weicher und die Reinigungswirkung des Waschmittels damit erhöht. Die Zeolithe im Abwasser lagern sich später als Sediment ab und gelten weiterhin als unschädlich.

In entsprechender Weise als Ionenaustauscher ermöglichen Zeolithe die Entfernung von Ammoniumionen (NH_4^+) aus landwirtschaftlichen Abwässern. Hier kommt vor allem natürlicher Klinoptilolith zum Einsatz. Weiterhin sollen sich Schwermetalle aus Abwässern durch Ionenaustausch entfernen lassen. Aus radioaktiven Abfällen lassen sich so die Isotope Cäsium-137 und Strontium-90 abtrennen [9, 189, 191].

Adsorber

Durch ihre Eigenschaft, Gastmoleküle in den Hohlräumen zu adsorbieren, eignen sich Zeolithe für einen weiteren, großen Bereich von Anwendungen. Da bevorzugt polare Moleküle wie Wasser adsorbiert werden, liegt eine Anwendung auf der Hand: Vollständig dehydrierte Zeolithe sind ein Trockenmittel und kommen zum Beispiel in Zwischenräumen einer Mehrscheibenverglasung zum Einsatz.

Wassermoleküle passen durch ihren polaren Charakter gut zur ebenfalls polaren Ladungsverteilung in der Zeolithstruktur und werden deshalb bevorzugt adsorbiert. Weiterhin passen sie aber auch aufgrund ihrer geringen Größe überhaupt erst in die Käfige der Zeolithe. Beide Eigenschaften bringen nicht alle potentiellen Gastmoleküle mit sich. Zeolithe sind also stark selektive Adsorber. Sie eignen sich damit für den

1 Einführung

Einsatz als Molekularsieb. Diese Einsatzmöglichkeit wurde bereits sehr früh von der Industrie entdeckt, die eben dafür gezielt neue Zeolithstrukturen synthetisierte. So entstand auch die erste synthetisch hergestellte Zeolithstruktur ohne Entsprechung in der Natur: Der von G. T. Kerr 1963 synthetisierte Zeolith ZK-5 (*IZA-Code*: KFI) baut sich aus den großen α -Käfigen der LTA-Struktur auf, die über hexagonale Prismen miteinander verbunden sind. Den verbleibenden Raum nehmen die sogenannten γ -Käfige ein, die ein separates Kanalsystem bilden. Den Zugang zu beiden Käfigtypen bilden achtzählige Fenster, die KFI-Struktur ist demnach offener als die LTA-Struktur. Als Molekularsieb eingesetzt ermöglichte Zeolith ZK-5 die Trennung unverzweigter von verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen [121]. Diese Eignung ist von enormer wirtschaftlicher Relevanz: Denn bei der Herstellung von Benzin aus Rohöl erhält man aus dem Destillationsprozess ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen gleicher Masse aber unterschiedlicher Struktur. Unverzweigte Kohlenwasserstoffe verbrennen explosionsartig. Sie sind für das sogenannte »Klopfen« beim Betrieb von Verbrennungsmotoren verantwortlich. Um hochwertige Kraftstoffe mit einer hohen Klopfestigkeit herzustellen, nutzt man Zeolithe wie ZK-5, in denen selektiv Kohlenwasserstoffmoleküle mit unverzweigten Ketten adsorbiert werden [189].

Neben der Kristallstruktur beeinflussen auch die Kationen maßgeblich das selektive Adsorptionsverhalten. Durch die Kombination aus der Synthese einer geeigneten Zeolithstruktur mit anschließendem Ionenaustausch lassen sich Zeolithe optimal dem jeweiligen Einsatzzweck anpassen. Barrer führt in seinem Handbuch fünf Klassen von Molekularsieben auf, in die er die Zeolithe nach der Größe der Sorbate, die ausgefiltert werden können, einsortiert [9].

Liegen diese Entwicklungen bereits rund 50 Jahre zurück, so kamen Zeolithe als Adsorbermaterial in jüngster Zeit durch die Forschungen auf dem Gebiet der umweltfreundlichen Energieversorgung wieder ins Blickfeld. Denn bei der Adsorption von Gastmolekülen in Zeolithen wird Adsorptionswärme frei, für die Desorption der Moleküle wird hingegen Energie benötigt. Somit lassen sich Zeolithe als Energiespeicher nutzen, man bezeichnet entsprechende Systeme als Sorptionsspeicher. Neben Zeolithen kommen Aktivkohle und Silikagel als Adsorber in Frage, als Adsorbat werden neben Wasser auch Ammoniak und Methanol diskutiert. Wasser-Zeolith-Systeme bieten dabei unter anderem den Vorteil der ökologischen Unbedenklichkeit. Die Bestandteile sind ungiftig und außerdem nicht brennbar. Weiterhin weist Wasser von allen in Frage kommenden Adsorbaten die höchste Verdampfungsenthalpie pro Volumeneinheit auf [131].

Eine Anwendung sollen entsprechende Sorptionsspeicher in Zusammenhang mit der Nutzung von Energie aus temporär arbeitenden Niedertemperatur-Wärmequellen wie Solaranlagen oder der Nutzung von Abwärme aus Industrieanlagen finden [36, 85]. Einzelne Projekte wurden bereits realisiert. In München dient ein offener Sorptionsspeicher im Keller einer Schule als Lastausgleich im Fernwärmenetz. Nachts oder in anderen Schwachlastzeiten wird der Speicher geladen, das heißt, das Wasser wird mittels Energiezufuhr desorbiert, tagsüber während des Schulbetriebs wird das Was-

ser wieder adsorbiert und die freiwerdende Adsorptionswärme zum Heizen benutzt. Angeblich vermag der Speicher mit 7000 kg Zeolithen genug Adsorptionswärme freizusetzen, um die Schule an einem Wintertag zu beheizen [85].

Die hohen zur Verfügung gestellten Energien kommen deshalb zustande, weil sich die im Sorptionsprozess frei werdende Adsorptionsenthalpie ΔH_A des Wasser-Zeolith-Systems aus der Summe der Verdampfungsenthalpie ΔH_V von Wasser und der Bindungsenthalpie ΔH_B von Wasser in Zeolithen zusammensetzt:

$$\Delta H_A = \Delta H_V + \Delta H_B$$

Die Bindungsenthalpie des Wasser-Zeolith-Systems ist zwar kleiner als die Verdampfungsenthalpie von Wasser, erreicht aber durchaus dieselbe Größenordnung und trägt dadurch substantiell zur Adsorptionsenthalpie bei (vgl. Abb. 3.2).

Dadurch ergeben sich für Sorptionsspeicher mit Wasser-Zeolith-Systemen hohe theoretische Energiespeicherdichten von bis zu 250 kWh/m³. In der Praxis werden diese Werte jedoch nicht erreicht, da dafür eine höhere Ladetemperatur nötig wäre, wie sie meist nicht zur Verfügung steht. Für den oben genannten Sorptionsspeicher in der Münchener Schule wird im Regelbetrieb bei einer Ladetemperatur von 80°C eine Energiespeicherdichte von 100 kWh/m³ angegeben [85]. Für einen herkömmlichen Warmwasserspeicher ergibt sich aus einer überschlägigen Rechnung unter diesen Bedingungen (Temperaturdifferenz 50°C) eine Energiespeicherdichte von 58 kWh/m³.⁴⁴

Noch einen Schritt weiter geht man beim Bau von Adsorptionswärmepumpen: Sie bestehen aus zwei Wasser-Zeolith-Systemen, die in einem geschlossenen Kreis hintereinander geschaltet sind und sich periodisch abwechselnd in der Adsorptions- und Desorptionsphase befinden. Während der Desorptionsphase wird der Zeolith durch einen Gasbrenner bis auf eine maximale Prozesstemperatur von etwa 200°C aufgeheizt. Der desorbierte Wasserdampf wird anschließend im Kondensator verflüssigt, weshalb auch dort die Temperatur steigt. In der Adsorptionsphase verdampft das Wasser, sobald die Verdampfertemperatur unter die Umgebungstemperatur gefallen ist, das Wasser nimmt beim Verdampfen Energie aus der Umgebung auf.

⁴⁴Aufsehen erregt hat eine weitere Einsatzmöglichkeit von Zeolithen als Sorptionsspeicher: Das selbstkühlende Bierfass wurde von Peter Maier-Laxhuber erfunden. Soll ein Fass gekühlt werden, wird ein Ventil zwischen zwei nach außen abgeschlossenen Bereichen in der mehrwandigen Fasshülle geöffnet. Wasser, das vorher unmittelbar an der Wand zum Fassinnenraum adsorbiert war, verdampft infolge des Druckabfalls nach Öffnen des Ventils und wird in der Zeolithschüttung im Außenbereich des Fasses adsorbiert. Dort wird das Fass warm, im Inneren, wo das Wasser verdunstet, wird hingegen Verdampfungswärme aufgenommen, der Fassinhalt dadurch gekühlt. Eine Regeneration der Fässer geschieht in großen Heizöfen in der Brauerei nach der Reinigung und Neubefüllung. Auf den Seiten der Firma Zeotech werden diese und weitere Entwicklungen beschrieben. www.zeo-tech.de (Stand 30.1.2012). Eine Vorstellung des selbstkühlenden Bierfasses findet sich auch unter dem Titel »O'zapft is!« im Physik Journal **10**, Nr. 5, 44-45 (2011).

1 Einführung

Bei der Adsorption des Wasserdampfs im Zeolithen wird schließlich Energie frei und an das Heizsystem abgegeben.

Für die in der Entwicklung befindlichen Adsorptionswärmepumpen werden Nutzungsgrade von 135 % angestrebt, das liegt deutlich über den Werten für eine Anlage mit Gas-Brennwerttechnik.⁴⁵ Als Nachteil hat sich in der Praxis die geringe Wärmeleitfähigkeit der Zeolithschüttung erwiesen, die man durch dünne Schichtung zu umgehen versucht. Weiterhin ist die Technologie mit einem hohen apparativen Aufwand und einem vergleichsweise großen Platzbedarf für die gekoppelten Sorptionsspeicher verbunden.

Katalysator

Nach der systematischen Erforschung der Zeolithsynthese, der selektiven Adsorption und des Ionenaustausches in den fünfziger und sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts, versetzte die Erkenntnis, dass Zeolithe auch als Katalysatoren in der Erdölindustrie zum Einsatz kommen können, der internationalen Zeolithforschung einen neuen Schub [9]:

In Gegenwart eines Katalysators wird die Aktivierungsenergie für eine Reaktion herabgesetzt, die Reaktion kann dadurch beschleunigt ablaufen. Der Katalysator selbst bleibt dabei unverändert. Die Untersuchungen ergaben, dass Zeolithe eine deutlich stärkere Aktivität bei der Aufspaltung langkettiger Kohlenwasserstoffe aufweisen als die bis dato eingesetzten Katalysatoren [9].

Zeolithe gehören zu den sauren Katalysatoren: Der saure Charakter entsteht dadurch, dass in den Hohlräumen der Struktur Alkalimetallionen durch Protonen ersetzt werden. Man spricht auch von Festkörpersäuren. Die Wirkung von Zeolith als Katalysator ist zwar auf die Hohlräume der Struktur beschränkt, andererseits aber sehr stark, vergleichbar der Wirkung von hundertprozentiger Schwefelsäure, wie sie selbst Edelmetalle anzugreifen vermag [189]. Im Unterschied zur Schwefelsäure sind Zeolithe aber keine aggressive Flüssigkeit und somit unproblematischer im Umgang. Die Voraussetzung für den Einsatz von Zeolithen als Katalysator, dass nämlich alle an der Reaktion beteiligten Moleküle, Edukte wie Produkte, klein genug sein müssen, um in die Hohlräume der Struktur zu passen, ist häufig von Vorteil, da hierdurch das erhaltene Produkt beeinflusst werden kann. Man spricht von »formselektiver Katalyse« [189].

Zum Einsatz kommen Zeolithe als Katalysatoren bei der Herstellung von Benzin durch das sogenannte *Fluid Catalytic Cracking (FCC)*. Dabei strömt Vakuumgasöl, das aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen besteht, durch eine Schüttung aus

⁴⁵Nähere Informationen zu dieser Technik finden sich im Projektinfo 02/2005 des BINE Informationsdienstes: <http://www.bine.info/hauptnavigation/publikationen/projektinfos/publikation/heizen-mit-zeolith-heizgeraet/> (Stand 30.1.2012). Schon 1983 hatte Peter Maier-Laxhuber eine Adsorptionswärmepumpe auf Basis eines Wasser-Zeolith-Systems in seiner Doktorarbeit untersucht [131].

60-100 µm großen Partikeln, die sich aus einer Matrix und darin eingebetteten Zeolithen zusammensetzt. Die Matrix bricht größere Moleküle auf und ermöglicht, dass die Kohlenwasserstoffe in die Hohlräume der Zeolithe eindringen können, wo sie selektiv weiter aufgebrochen, gecrackt werden [17]. Seit den späten siebziger Jahren findet im FCC-Verfahren vor allem modifizierter Zeolith NaY Verwendung, bei dem Seltenerdmetallionen (Lanthan- und Cerionen) für eine erhöhte hydrothermische Stabilität der Zeolithstruktur sowie für eine verbesserte katalytische Aktivität sorgen [17]. Durch seinen Einsatz im FCC-Verfahren ist der Zeolith NaY einer der am häufigsten industriell eingesetzten Zeolithe [16].

1.3 Diffusion – »[...] als wenn es Thierchen wären [...]«

Etwas Diffuses ist schwer zu erkennen –, denn alles ist verschwommen und der Kontrast entsprechend gering. Das lateinische Verb *diffundere* bedeutet »zerfließen«, »ausbreiten«, »zerstreuen«. Die Diffusion bezeichnet also den Prozess der gleichmäßigen Verteilung oder Durchmischung von Objekten. Es handelt sich um ein universelles Phänomen: Menschen und makroskopische Gegenstände können ebenso diffundieren wie immaterielle Ideen. Und erstaunlicherweise folgt die Beschreibung häufig denselben Gesetzen.⁴⁶

In dieser Arbeit wird die Diffusion von Wassermolekülen untersucht, also von vergleichsweise kleinen Objekten. Sie verändern ihre Position infolge ihrer thermischen Bewegung. Ein System aus vielen Teilchen wird dabei dem Zustand maximaler Entropie zustreben. In der Regel bedeutet dies, dass sich anstelle einer ungleich verteilten Konzentration eine Gleichverteilung der Objekte einstellt.

Als die Gesetze der Diffusion im 19. Jahrhundert erstmals beschrieben wurden, konnte man allerdings Teilchen von der Größe einzelner Moleküle noch nicht beobachten. Was man hingegen beispielsweise unter dem Mikroskop gesehen und beschrieben hat, war die unregelmäßige Zitterbewegung größerer Partikel, die in einer Flüssigkeit suspendiert waren. Diese *Brownsche Bewegung* beruht auf Stößen der thermisch bewegten Flüssigkeitsmoleküle mit den Partikeln, wobei sich die lokalen Impulsüberträge auf die größeren Objekte in einem Moment nicht ausgleichen.

⁴⁶So liegt es nahe, Querverbindungen zwischen der Physik und den anderen Disziplinen herzustellen, in denen entsprechende Phänomene auftreten. Der Wiener Physiker Gero Vogel hat diesen Versuch in seinem 2007 erschienenen Buch »Wandern ohne Ziel« unternommen [212]. Ausgehend von einer Geschichte der Diffusionsforschung – ähnlich der, wie sie auch im Folgenden präsentiert wird, – stellt er darin Analogien zwischen der Diffusion von Atomen und Teilchen auf der einen Seite und den Wanderungsbewegungen von Menschen sowie der Ausbreitung von Krankheiten, von neuen Tier- und Pflanzenarten, von Sprache und Technologien auf der anderen Seite vor. Jüngst ist vom gleichen Autor ein weiteres Buch mit ähnlichem Inhalt erschienen, das sich noch stärker an ein Laienpublikum richtet: GERO VOGEL: *Wege des Zufalls. Tanz der Atome, Invasion neuer Arten, Ausbreitung von Seuchen und Sprachen*. Heidelberg 2011.

1.3.1 Die Brownsche Bewegung – dem Leben auf der Spur

» *Esaminando in questo mentre il grano del polline, si vedeva nell'interno di lui un movimento confuso di un'innumerabile quantità di globetti [...]* «

Mit diesen Worten beschrieb 1822 der italienische Astronom Giovanni Battista Amici seine überraschte Beobachtung unter dem Mikroskop, als ein Pollenkorn auf die Narbe einer Portulakblüte fiel [6]. Das Pollenkorn (»*grano del polline*«) öffnete sich nämlich daraufhin und ein schlauchartiges Gebilde (»*tubo o budello*«) wuchs daraus hervor und an einem Haar des Stigmas entlang. Es bestand aus einer hauchdünnen, transparenten Membran und das Innere fand sich ausgefüllt mit kleinen Körpern. Sie waren in konfuser Bewegung, wie auch eine unzählige Menge von Kügelchen innerhalb des Pollenkorns.

Das Multitalent Amici – er entwarf seine Mikroskope und Fernrohre selbst – hatte damit nicht nur zum ersten Mal den Pollenschlauch beschrieben, sondern gleichzeitig auch die Vorgänge bei der Befruchtung einer Pflanze entdeckt. Dem britischen Botaniker Robert Brown war diese Entdeckung indes noch nicht bekannt geworden, als er im Juni 1827 mit seinen Untersuchungen zum Aufbau der Pollenkörner und ihrer Rolle bei der Befruchtung begann [26, 168].

Gleich die erste Pflanze, deren Pollen Brown unter dem Mikroskop untersuchte, schien für sein Vorhaben gut geeignet zu sein: *Clarkia pulchella* aus der Familie der Nachtkerzengewächse war erst im Vorjahr aus dem Nordwesten Amerikas nach England eingeführt worden. Die Pollenkörner, die er dem noch geschlossenen Staubbeutel der Pflanze entnommen hatte, fand er nämlich ihrerseits angefüllt mit kleineren Körnchen. Zwei Typen konnte er unter dem Mikroskop unterscheiden: Länglich geformte Körnchen mit Abmessungen zwischen sechs und acht Mikrometern sowie kleinere sphärische Objekte [26]. Heute weiß man, dass es sich bei den von Brown beschriebenen Organellen um stärkehaltige Amyloplasten und lipidhaltige Sphärosomen handelt [168].

» *While examining the form of these particles immersed in water, I observed many of them very evidently in motion; [...]* «

so beschrieb Brown seine Beobachtung, die zunächst nicht sonderlich bemerkenswert war, konnte man doch die bewegten Teilchen der belebten Materie zuordnen [26]. Dazu passte, dass die Bewegung von den Teilchen selbst auszugehen schien. Brown weitete im Folgenden seine Untersuchungen systematisch aus. Zunächst betrachtete er die Organellen aus Pollenkörnern, die aus einem bereits geöffneten Staubbeutel der *Clarkia pulchella* stammten. Hier fand er dasselbe Verhalten. Sodann untersuchte er Pollen von Angehörigen derselben Pflanzenfamilie und beobachtete auch dort ähnlich geformte Organellen, die sich entsprechend bewegten. Nachdem er die Beobachtungen auch an Pollen von Blütenpflanzen aus anderen Pflanzenfamilien wiederholen konnte, war sein Ziel herauszufinden, wie lange die Bewegung über den Tod der Pflanzen

hinaus anhalten würde. Dazu trocknete er die Pollen oder legte sie über mehrere Tage in Spiritus ein. Erstaunlicherweise änderte sich aber auch hier nichts Wesentliches an der Bewegung der Teilchen. Das brachte Brown auf die Idee, die Pollen von Moosen unter dem Mikroskop zu betrachten, deren geschlechtliche Vermehrung damals noch nicht durchweg anerkannt war. Dass sich auch hier eine Bewegung der Teilchen beobachten ließ, überraschte auch deshalb, weil die untersuchten Proben zu diesem Zeitpunkt bereits über einhundert Jahre trocken gelagert worden waren. Möglicherweise, so schloss Brown nun, handelte es sich bei der Bewegung um eine grundsätzliche Eigenschaft von organischem Material, die nicht an das Leben der Pflanze geknüpft war. Also zerrieb er Harz und Kohle in Wasser und fand auch hier bewegte Partikel. Als Brown schließlich selbst bei Material aus einer versteinerten Pflanze auf bewegte Partikel stieß, nahm er sich weitere Proben mineralischer Art vor: Meteoritengestein, Lava, Tropfsteine, selbst Zeolithe (!) bewegten sich im Wasser, sobald sie hinreichend klein zerrieben worden waren.

Robert Brown bemühte sich redlich; aus seinen Beobachtungen entwickelte er ein Konzept »aktiver Moleküle«, worunter er sphärische Objekte von einigen wenigen Mikrometern Durchmesser verstand; die größeren, länglichen Objekte sollten daraus zusammengesetzt sein. Doch letztlich konnte Brown die von ihm so gründlich untersuchte Bewegung nicht erklären. Im Übrigen wies Brown selbst auf den Umstand hin, dass er vermutlich nicht der Erste war, der die heute nach ihm benannte Bewegung beobachtet hatte. Vielmehr nannte er mehrere Forscher, die bei ihren Untersuchungen mit dem Mikroskop vermutlich die Eigenbewegung von suspendierten Teilchen gesehen, jedoch nicht als solche erkannt hätten. Jan Ingen-Housz war nicht darunter.

Der holländische Arzt und Botaniker Ingen-Housz hatte im Jahr 1784 einen kurzen Aufsatz »[...] über den Gebrauch des Vergrößerungsglases« veröffentlicht [95, 209]. Darin beschrieb er das Problem, dass ein Flüssigkeitstropfen mit »Insecten« im Brennpunkt unter einem Vergrößerungsglas rasch verdunstet und dass die gekrümmte Oberfläche des Tropfens zu chromatischer Aberration führt. Als perfekte Lösung schlug er vor, den Tropfen durch dünne Glasplättchen zu bedecken, »die man in allen Glashütten mit Füßen tritt.« Eher beiläufig erwähnte Ingen-Housz die Beobachtung, die man machen könnte, wenn man Kohlenstaub unter dem Mikroskop in einen Tropfen Weingeist brächte [95]:

»man wird diese Körperchen in einer verwirrten, beständigen und heftigen Bewegung erblicken, als wenn es Thierchen wären, die sich reissend unter einander fortbewegen.«

Damit könnte er als Erster die Brownsche Bewegung beschrieben haben, wie Peter W. van der Pas mutmaßt [209]. Da aus Ingen-Housz' kurzem Aufsatz jedoch nicht hervorgeht, ob er dieses Phänomen auch noch bei Einsatz des Glasplättchens beobachten konnte, wäre es allerdings auch denkbar, dass er nur Konvektionsströme infolge der Verdunstung des Alkoholtropfens sah.⁴⁷

⁴⁷Ausführlichere Informationen zu dieser Frage und eine umfangreiche Literatursammlung mit

1.3.2 Die Gesetze der Diffusion – »daß [...] nichts wahrscheinlicher sey als dieß:«

Die Brownsche Bewegung wird noch heute gerne unter dem Mikroskop demonstriert.⁴⁸ Mit bloßem Auge kann man sie nicht sehen, denn die thermische Energie ist unter normalen Umständen zu gering, um makroskopische Objekte in Bewegung zu setzen. Wohl aber lassen sich andere Manifestationen der thermischen Eigenbewegung von Teilchen makroskopisch beobachten. Dazu gehören die Durchmischung zweier oder mehrerer Stoffe, die miteinander in Kontakt treten, und die gleichmäßige Verteilung von Teilchen einer Substanz in einem Raum.⁴⁹

In den Jahren 1828-1833 beschäftigte sich der schottische Chemiker Thomas Graham intensiv und systematisch mit der Diffusion von Gasen.⁵⁰ Dazu bestimmte er unter anderem das Volumen eines Gases, das in einer bestimmten Zeit aus einem ansonsten verschlossenen Reagenzglas durch ein dünnes Röhrchen entwich. Um den Einfluss der Schwerkraft auszuschalten, war das Ende des Röhrchens bei Gasen, die schwerer als Luft waren, nach oben und im umgekehrten Fall nach unten gerichtet. Als Maß für die Diffusivität eines Gases diente Graham das Volumen dieses Gases, das in einer bestimmten Zeit (zwei respektive zehn Stunden) ausgeströmt war. Aus einem Vergleich der Messungen an sieben verschiedenen Gasen schloss er [78]:

»It is evident that the diffusiveness of the gases is inversely as some function of their density — apparently the square root of their density.«

Dieses Grahamsche Gesetz der Effusion findet sich heute zumeist in der Schreibweise

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (1.1)$$

wobei R_i die Ausströmrates und M_i die molare Masse zweier Gase bezeichnet, deren Ausströmverhalten verglichen wird. Leichte Gase wie Helium diffundieren

vielen digitalisierten Originalveröffentlichungen zur Geschichte der Brownschen Bewegung findet sich auf der Seite von Peter Hänggi: <http://www.physik.uni-augsburg.de/theo1/hanggi/History/BM-History.html> (Stand 30. 1. 2012).

⁴⁸Dazu wird im Schulversuch Rauch in eine kleine Kammer mit transparenten Wänden gesaugt. Bestrahlt man den Rauch von der Seite mit Laserlicht, kann man unter dem Mikroskop die Brownsche Bewegung der Rauchpartikel beobachten.

⁴⁹Letzteres wird heute in der Schule oftmals vorgeführt, indem die Ausbreitung des Geruchs eines Parfüms im Saal verfolgt wird.

⁵⁰Thomas Graham (1805-1869) war seit 1830 Professor für Chemie in seiner Heimatstadt Glasgow. 1837 wurde er ans *University College London* berufen, wo er 1841 der erste Präsident der *Chemical Society* wurde, der weltweit ersten nationalen chemischen Fachgesellschaft, die Vorbild unter anderem für die Gesellschaften in Frankreich (*Société Chimique de France*, 1857), Deutschland (*Deutsche Chemische Gesellschaft*, 1867) und den Vereinigten Staaten (*American Chemical Society*, 1876) wurde. 1854 folgte seine Ernennung zum *Master of the Royal Mint*.

Eine historische Überblicksdarstellung von Jean Philibert zu den Forschungen von Graham, Fick und anderen findet sich im Tagungsband der Leipziger Diffusionskonferenz von 2007 [171].

also schneller als beispielsweise Stickstoff oder Sauerstoff.⁵¹ Später weitete Graham seine Untersuchungen auf die Diffusion von Flüssigkeiten und hier insbesondere auf Lösungen aus [79]. Außerdem beschäftigte er sich mit der Diffusion von Stoffen durch eine Membran. In diesem Zusammenhang wird er als Begründer der Kolloidchemie⁵² und als Erfinder der Dialyse bezeichnet. Die zahlreichen von Graham durchgeführten quantitativen Diffusionsmessungen erlaubten es Maxwell 1867, aus den Ergebnissen im Nachhinein Diffusionskoeffizienten bestimmen [171].

Der Diffusionskoeffizient war als Größe zum Zeitpunkt von Grahams frühen Forschungen noch nicht definiert. Er geht wie auch die grundlegenden Gesetze der Diffusion auf den Physiologen Adolf Fick zurück. Fick hatte als Schüler ein humanistisches Gymnasium besucht und war daher nur »durch glücklichen Zufall« in die Lage versetzt worden, sich viel und »sehr frühzeitig mit Mathematik« zu beschäftigen [56]. Er nahm zuerst ein Mathematikstudium auf, wechselte aber bald zur Medizin. Sein außergewöhnliches naturwissenschaftliches und mathematisches Interesse blieb aber auch auf medizinischem Gebiet für seine Tätigkeit bestimmend.⁵³

⁵¹ Auch dieser Effekt lässt sich in der Schule demonstrieren: Dafür beobachtet man den rapiden Anstieg des Luftdrucks in einem Tongefäß, das von Helium unter einem Becherglas umgeben ist. In der Praxis bietet das Grahamsche Gesetz eine Möglichkeit zur relativen Bestimmung von Molekulargewichten.

⁵² Kolloide sind Teilchen oder Tröpfchen, die in einer Flüssigkeit oder einem Gas fein verteilt sind, jedoch mit Abmessungen im Bereich zwischen Nano- und Mikrometern zu groß sind, um beispielsweise eine Membran zu durchdringen. Kolloide sind andererseits je nach Größe dazu geeignet, Brownsche Bewegung zu demonstrieren.

⁵³ Adolf Fick (1829-1901), in Kassel geboren, erhielt seine erste Professur in Zürich, später ab 1868 lehrte er als Professor für Physiologie in Würzburg. Im Laufe seines Lebens forschte er beispielsweise über die Muskelkontraktion, die Mechanik des Körperbaus und auf dem Gebiet der Kardiologie [171]. Ein Jahr nach seiner bekannten Arbeit über Diffusion erschien 1856 sein Handbuch „Die medizinische Physik“, in dem sich seine breiten Kenntnisse auf dem Gebiet der damaligen Physik und Chemie widerspiegeln [54]. Auch in diesem Werk finden die »Gesetze der Diffusionen« gleich am Anfang nach der Atomistik auf 34 Seiten weiten Raum.

Ficks physikalische Kenntnisse und Fähigkeiten sind umso erstaunlicher, als er sich sie in kürzester Zeit in seinem Studium angeeignet haben muss. Denn zum Fächerkanon des humanistischen Gymnasiums gehörten die Naturwissenschaften damals nur in sehr begrenztem Maße. Das weitgehende Fehlen der »Realien« zugunsten der alten Sprachen unterschied das Gymnasium von den »Realschulen«. Im aufstrebenden Kaiserreich entstand bald ein langwieriger Streit um die Zulassung von Absolventen der »Realschulen I. Ordnung«, der späteren (ab 1882) Realgymnasien, zum wissenschaftlichen Studium. In der Schulkonferenz von 1873 behielten die humanistischen Gymnasien ihr Monopol zur Verleihung der allgemeinen Universitätszugangsberechtigung; nur für die neuen Sprachen, Mathematik und Naturwissenschaften gab es für erfolgreiche Absolventen der neunjährigen Realschule Ausnahmen. Für die Medizin galten diese Ausnahmen hingegen nicht. Ein Medizinstudium setzte einen Abschluss am traditionellen Gymnasium voraus. Die Ärzteverbände wehrten sich gegen eine Öffnung ihres Studiums für Realschulabsolventen. Hintergrund war dabei auch die Angst vor einer Angleichung der gesellschaftlich herausgehobenen Position, rekrutierten sich die Absolventen des humanistischen Gymnasiums doch fast ausschließlich aus der Oberschicht, während die Kinder der Mittelschicht zunehmend an Oberrealschulen (ohne Latein) und Realgymnasien (mit Latein) strebten. In diesem Streit ums Gymnasium bezog Adolf Fick mehrfach vehement Position [55,56]: Als Phy-

1 Einführung

Bereits 1851 wurde er in Marburg mit einer Arbeit über Abbildungsfehler beim Auge promoviert, zwei Jahre später habilitierte er sich in Zürich. Ende 1854, im Alter von gerade 25 Jahren, reichte er seine vielleicht wichtigste Arbeit zur Veröffentlichung in den *Annalen der Physik und Chemie* ein: »Ueber Diffusion« [53].

Als Physiologe musste sich Fick mit derselben Frage beschäftigen, die auch Graham umtrieb: Wie lässt sich die Diffusion von Wasser durch eine Membran verstehen? Fraglos handelt es sich um einen für das Leben von Organismen elementar wichtigen Vorgang. Doch ist diese Eigenschaft spezifisch für lebende Organismen? Fick wollte sich nicht auf diesen Aspekt beschränken. Er sah in der Diffusion einen grundlegenden physikalischen Prozess, den er zu beschreiben und verstehen hoffte.

In seinem Aufsatz lobte Fick die umfangreichen qualitativen und quantitativen Messungen Grahams als »durchweg von bleibendem großem Werthe«, doch im selben Atemzug kritisierte er, dass Graham den grundlegenden Elementarvorgang völlig unbeachtet gelassen habe. Fick selbst machte sich auf Basis der damaligen Vorstellung vom Aufbau der Materie (»Wenn man nämlich annimmt, dass zweierlei Arten von Atomen im leeren Raume zerstreut sind, deren ersteren (die ponderablen) dem Newton'schen Attraktionsgesetze folgen, während die anderen – die Aetheratome – einander abstoßen [...]«) auf mehreren Seiten Gedanken über einen solchen Elementarprozess, aus dem sich Gesetze für die Diffusion herleiten ließen, um dann zu konstatieren, dass seine »dahin gerichteten Bestrebungen [...] indessen keinen Erfolg gehabt [haben].«

Aber dennoch konnte Fick auch Erfolg vermelden. Bei seinen Überlegungen sei ihm eine Idee gekommen, wie sich der Diffusionsvorgang korrekt beschreiben ließe:

»Die Verbreitung eines gelösten Körpers im Lösungsmittel geht, wofern sie ungestört unter dem ausschließlichen Einfluß der Molecularkräfte stattfindet, nach demselben Gesetze vor sich, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat, und welches Ohm bereits mit so glänzendem Erfolge auf die Verbreitung der Elektrizität (wo es freilich bekanntlich nicht streng richtig ist) übertragen hat. Man darf nur in dem Fourier'schen Gesetz das Wort Wärmequantität mit dem Worte Quantität des gelösten Körpers, und das Wort Temperatur mit Lösungsdichtigkeit vertauschen. Der Leitungsfähigkeit entspricht in unserem Falle eine von der Verwandtschaft der beiden Körper abhängige Constante.«

siologe bestand er darauf, dass ihm »am ersten ein Urtheil über die zweckmäßigste Vorbildung der Mediciner« zustünde. Er lobte die Absolventen der Realschulen und bemängelte bei den Gymnasiasten das Fehlen einer mathematisch-naturwissenschaftlichen Vorbildung, die doch – wie er an zahlreichen Beispielen zu illustrieren suchte – für angehende Mediziner die wichtigste Voraussetzung sei. Ihm seien schon Examenskandidaten der Medizin begegnet, die Wasser für ein Element gehalten hätten. Fick forderte ein Gymnasium für alle Hochgebildeten. Griechisch sei hier nicht notwendig, denn davon bliebe ohnehin nicht viel haften. Auch »fremde lebende Sprachen« sollten aus den Schulen verschwinden.

1.3 Diffusion – »[...] als wenn es Thierchen wären [...]«

Mit dem letzten Satz hatte Fick den Diffusionskoeffizienten definiert. Er benutzte in seinen Formeln den naheliegenden Buchstaben k , doch soll im Folgenden die heute gebräuchliche Bezeichnung D Verwendung finden, wie auch für die übrigen Größen die modernen Formelbuchstaben gewählt wurden. Für eine Salzlösung mit der Konzentration c , die durch eine Fläche A diffundiert, konnte Fick demnach in Analogie zum Fourierschen Gesetz für die Wärmeleitung schreiben:⁵⁴

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D A \frac{dc}{dx} \quad (1.2)$$

Und wiederum in Analogie zum Vorgehen Fouriers leitete er daraus eine Differentialgleichung für den Diffusionsstrom her

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad ^{55} \quad (1.3)$$

die uns heute etwas ungewohnt erscheint. Denn sie berücksichtigt im rechten Teil der Klammer den allgemeineren Fall, dass sich die Querschnittsfläche über die Diffusionsstrecke hinweg ändert. Bleibt die Querschnittsfläche hingegen konstant, so fällt dieser Term weg, und es verbleibt die bekannte Diffusionsgleichung.

Fick bemühte sich mehrfach, einen Nachweis für die von ihm postulierten Zusammenhänge zu erbringen. Für den instationären Fall einer sich mit der Zeit verändernden Salzkonzentration kam er zu keinem befriedigenden Ergebnis, wohl weil seine Methode der Entnahme von Proben aus dem laufenden Diffusionsprozess den Vorgang selbst zu sehr stören würde, so mutmaßt er selbst. Der Nachweis gelang hingegen für den stationären Fall $\partial c / \partial t = 0$, den er realisierte, indem er in zwei durch einen langen Zylinder verbundenen Reservoirs die Konzentration jeweils von außen konstant hielt. Die Differentialgleichung 1.3 lässt sich in diesem Fall einfach integrieren und es ergibt sich als Lösung für die Konzentration in Abhängigkeit von der Strecke x im Zylinder $c(x) = ax + b$. Die Konzentration nimmt also linear mit der Strecke zu, wie Fick durch den Einsatz einer Tauchwaage erfolgreich demonstrieren konnte. Sind die beiden Reservoirs durch ein trichterförmiges Gefäß verbunden, bei dem der Querschnitt mit dem Quadrat der Strecke zwischen den Behältern zunimmt, lautet die Lösung für Gleichung 1.3 $c(x) = -a/x - b$. Auch diesen Konzentrationsverlauf konnte Fick im Versuch nachweisen und fand so die heute nach ihm benannten Fickschen Gesetze experimentell bestätigt.

⁵⁴Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) hatte das nach ihm benannte Gesetz für die Wärmeleitung 1822 formuliert. In heutiger vereinfachter Schreibweise (exakte Schreibweise s. u. FN 56) gibt es den Strom an Wärmeenergie durch ein homogenes Volumen der Querschnittsfläche A und Dicke d bei einer Temperaturdifferenz ΔT zwischen beiden Seiten an: $\partial Q / \partial t = -\lambda A \Delta T / d$.

⁵⁵In der Originalarbeit (und deren englischer Übersetzung) steht fälschlicherweise rechts vom Gleichheits- ein Minuszeichen; die Ursache ist unklar, da Fick seine Ableitung nicht näher erklärt sondern es bei dem Verweis auf Fourier belässt, vgl. dazu ausführlicher Philibert in seiner FN 4 [171].

1 Einführung

Die einfache eindimensionale Formulierung der Fickschen Gesetze genügt in vielen Fällen. Für den allgemeineren Fall schreibt man das Erste Ficksche Gesetz mittels des Diffusionsflusses \vec{j} , der die Anzahl der Teilchen angibt, die pro Sekunde eine Einheitsfläche durchdringen.⁵⁶

$$\vec{j} = -\mathcal{D} \nabla c \quad (1.4)$$

Der Diffusionskoeffizient \mathcal{D} ist immer dann ein Tensor, wenn Diffusionsfluss und Konzentrationsgradient ∇c nicht antiparallel sind. In isotropen Medien, wie amorphen Materialien oder kubischen Kristallen, verläuft der Diffusionsfluss dagegen dem Konzentrationsgradienten entgegen und der Diffusionskoeffizient wird zu einer skalaren Größe. Die beiden Fickschen Gesetze sind durch die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \vec{j} = 0 \quad (1.5)$$

miteinander verknüpft, die die Teilchenzahlerhaltung beschreibt. Man erhält als Zweites Ficksches Gesetz in der vollständigen Form:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (\mathcal{D} \nabla c) \quad (1.6)$$

Ist der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Richtung und der Konzentration – letzteres gilt immer für Selbstdiffusion, bei der die Gesamtkonzentration konstant ist –, so lässt sich das Gesetz vereinfacht und eindimensional in seiner bekannten Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.7)$$

als Diffusionsgleichung schreiben.

1.3.3 Die Theorie der Brownschen Bewegung – Einstein berechnet »die Verrückung [...], welche ein Teilchen im Mittel erfährt«

Albert Einstein war im selben Alter wie Adolf Fick im Jahr 1855, als er innerhalb weniger Wochen zwischen Mitte März und Ende Juni des Jahres 1905 nicht nur seine Dissertation fertigstellte, sondern auch drei Artikel zu ganz unterschiedlichen Fragestellungen in den Annalen der Physik veröffentlichte. Jeder einzelne dieser

⁵⁶ In dieser Form wird die Analogie zu den weiteren Transportphänomenen, etwa der bereits von Fick angesprochenen Wärmeleitung oder dem elektrischen Strom, besonders deutlich:

Ohmsches Gesetz Fouriersches Gesetz Erstes Ficksches Gesetz

$$\vec{j}_e = \sigma \vec{E} \quad \vec{j}_Q = -\lambda \nabla T \quad \vec{j}_D = -\mathcal{D} \nabla c$$

Hier sind mit \vec{j}_e die elektrische Strom-, mit \vec{j}_Q die Wärmestrom- und mit \vec{j}_D die Teilchenstromdichte (=Diffusionsfluss) bezeichnet; σ ist der elektrische Leitfähigkeitstensor, λ die Wärmeleitfähigkeit und \vec{E} das elektrische Feld. Die hier und im Folgenden nur knapp skizzierten Gesetze der Diffusion sind wesentlich ausführlicher im Handbuchbeitrag von Helmut Mehrer erläutert [147].

Beiträge über den lichtelektrischen Effekt, die Brownsche Molekularbewegung und die spezielle Relativitätstheorie enthielt revolutionär neue Antworten auf fundamentale Fragen der Physik.⁵⁷

Die hier relevante Arbeit trägt den sperrigen Titel »Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen« [47]. Aus heutiger Sicht erklärt Einstein darin die Ursache der Brownschen Bewegung. Er selbst verwies in dem Aufsatz auf fehlende experimentelle Angaben und überließ es dem Leser, ob »die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten ›Brownschen Bewegung‹ identisch sind«. Die umständlich erscheinende Überschrift illustriert indes sehr präzise Einsteins Vorgehen, das sich stark von dem seiner Vorgänger unterschied, die im 19. Jahrhundert versucht hatten, die Brownsche Bewegung zu erklären. Denn Einstein wählte im Gegensatz zu ihnen einen mikroskopischen Ansatz. Er ging von der kinetischen Wärmetheorie aus, betrachtete also die thermisch aktivierte Bewegung der Moleküle, um daraus abzuleiten, dass diese eigentliche Molekülbewegung auch einen beobachtbaren Einfluss auf größere Objekte haben sollte. »Dies war eine originäre, auf Theorie gegründete Entdeckung der Brownschen Bewegung [...]«, urteilt der Biograph Fölsing [60].

Von den vagen Vorstellungen Ficks und Browns vom Aufbau der Materie war die Rede. Für Einstein hingegen war die Existenz der Atome evident. In seiner nur neun Tage zuvor fertiggestellten Doktorarbeit hatte er sich bereits mit großen, im Wasser gelösten Molekülen beschäftigt. Er hatte eine Methode angegeben, um aus der Messung der Viskosität und des Diffusionskoeffizienten der Flüssigkeit die Größe der gelösten Moleküle sowie die Avogadrokonstante zu bestimmen.

In seiner neuen Arbeit ging Einstein wiederum von größeren Molekülen aus, die in einer Flüssigkeit gelöst sein sollten. Aus der kinetischen Wärmetheorie resultiert für den Fall, dass die größeren Moleküle im Unterschied zur Flüssigkeit eine Membran nicht durchdringen können, in dem für die größeren Moleküle zugänglichen Volumen V ein osmotischer Druck

$$p = \frac{N R T}{V} = \frac{n k_B T}{V} = k_B T c. \quad (1.8)$$

Einstein wies nun durch eine umfangreiche thermodynamische Betrachtung nach, dass dieser Zusammenhang nicht nur für gelöste Moleküle, sondern genauso für

⁵⁷ ALBERT EINSTEIN: *Über einen die Erzeugung und Umwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik **17**, 132-184 (1905), eingegangen am 18. März 1905; ders.: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik **17**, 549-560 (1905), eingegangen am 11. Mai 1905 = [47]; ders.: *Zur Elektrodynamik bewegter Körper*. Annalen der Physik **17**, 891-921 (1905), eingegangen am 30. Juni 1905. Seine Dissertation mit dem Titel *Eine neue Bestimmung der Moleküldimension* beendete Einstein am 30. April 1905. Sie erschien im selben Jahr gedruckt in Bern. Als letzte der vier bekannten Arbeiten des *annus mirabilis* entstand schließlich der Aufsatz zur Äquivalenz von Masse und Energie: *Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?* Annalen der Physik **18**, 639-641 (1905), eingegangen am 27. September 1905. Vgl. zu Albert Einstein die Biographie von Albrecht Fölsing [60].

1 Einführung

nochmals größere, in der Flüssigkeit suspendierte Teilchen gilt. Ein gelöstes Molekül unterscheidet sich demnach »von einem suspendierten Körper *lediglich* durch die Größe«. Auf Basis dieser wichtigen Erkenntnis leitete Einstein unter der Annahme, dass die suspendierten Teilchen kugelförmig und vom Radius R wären und in der Flüssigkeit mit der Viskosität η der Stokeschen Reibung unterlägen, eine Formel für den Diffusionskoeffizienten her:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (1.9)$$

Diese Stokes-Einstein-Gleichung erhält man relativ einfach, wenn man den Ausdruck für die Stokessche Reibung mit der allgemeinen Gasgleichung verbindet. Eine praktisch identische Formel war auch bereits im Jahr zuvor von William Sutherland auf einer Konferenz in Neuseeland präsentiert worden.⁵⁸ Sutherland beschränkte sich freilich auf Moleküle, die in einer Flüssigkeit diffundieren. Er nahm auch implizit keinen Bezug auf die Brownsche Bewegung.

Einstein hingegen gab sich auch mit diesem Ergebnis nicht zufrieden. Er untersuchte in der Folge genauer, wie sich die Positionen der Teilchen mit der Zeit ändern. Dazu setzte er voraus, dass die Teilchen nicht untereinander wechselwirken und dass auch die einzelnen Bewegungsschritte *eines* Teilchens voneinander unabhängig sind (Markowprozess). Um die Veränderung der Konzentration der Teilchen mit der Zeit zu beschreiben, wählte er eine Verteilungsfunktion $c(x, t)$. Dabei betrachtete er einstweilen nur die Änderung der Konzentration in x -Richtung. Eine Bewegung der Teilchen sollte in positive wie in negative x -Richtung gleich wahrscheinlich und die Funktion $c(x, t)$ somit symmetrisch sein. Einstein konnte nun zeigen, dass für diese Funktion unter bestimmten Umständen die Diffusionsgleichung gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.10)$$

Da die Bewegungen der Teilchen unabhängig voneinander erfolgen sollen, ist es irrelevant, durch welches Koordinatensystem die Bewegung jeweils beschrieben wird.

⁵⁸William Sutherland (1859-1911) wurde in Glasgow geboren. Bereits als Kind wanderte er mit seinen Eltern nach Australien aus, wo er in Melbourne Naturwissenschaften studierte. Er wurde wegen seiner guten Leistungen ausgezeichnet und erhielt dadurch die Möglichkeit, sein Studium am *University College London* im Bereich Physik zu vertiefen. Seine langjährigen Bemühungen um eine Professur führten erst 1899 zum Erfolg. Da er in dieser Zeit keinen Zugang zu wissenschaftlichen Laboren hatte, beschränkte er sich lange auf theoretische Arbeiten, die vor allem darauf zielten, das Verhalten einer großen Menge eines Stoffes auf mikroskopische Vorgänge zurückzuführen. In diesen Rahmen passt auch die Arbeit »*A Dynamical Theory of Diffusion* [...]«, die er 1905 im *Philosophical Magazine* veröffentlichte. Darin führte er nicht nur die Stokes-Einstein-Formel auf, sondern verglich auch die daraus errechneten Diffusivitäten mit aus experimentellen Daten bestimmten Werten [199]. Peter Hänggi, Augsburger Professor mit Forschungsschwerpunkt auf der Brownschen Bewegung, fragt sich deshalb, weshalb der fragliche Zusammenhang nicht als Stokes-Einstein-Sutherland-Gleichung bekannt wurde: *Robert Brown and the Pollen Stuff*. http://www.physik.uni-augsburg.de/theo1/hanggi/History/Robert_Brown_Vortrag.pdf (Stand 30.1.2012).

1.3 Diffusion – »[...] als wenn es Thierchen wären [...]«

Deshalb kann auch ein Koordinatensystem gewählt werden, das seinen Ursprung für jedes Teilchen jeweils am Ort des Teilchens zum Zeitpunkt $t = 0$ hat. Die Konzentration ist also zu Beginn an allen Orten $x \neq 0$ gleich Null, während das Integral $\int c(x, t) dx$ über das ganze Volumen der Gesamtzahl n der Teilchen entspricht. Unter diesen Umständen wird die Gleichung 1.10 durch die Funktion

$$c(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (1.11)$$

gelöst.

Ein Vergleich dieser Funktion mit der Gaußschen Normalverteilung liefert einen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der mittleren quadratischen Verschiebung $\langle x^2 \rangle$ der Teilchen in x -Richtung:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (1.12)$$

Damit lässt sich nun mit Einsteins Worten »die Verrückung λ_x in Richtung der x -Achse, welche ein Teilchen im Mittel erfährt«, bestimmen: $\lambda_x = \sqrt{2Dt}$. Dass die mittlere quadratische Verschiebung die entscheidende Größe ist, um die Brownsche Bewegung zu beschreiben, und nicht etwa die Geschwindigkeit der Teilchen, wie viele Forscher vor ihm vermuteten, stellt eine zentrale Erkenntnis von Einsteins Überlegungen dar. Erfolgt die Bewegung gleichmäßig in alle drei Raumrichtungen, dann ergibt sich wegen $\sqrt{r^2} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ für die mittlere quadratische Verschiebung im Raum:

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \quad (1.13)$$

Das Ergebnis erlaubt nicht nur, durch eine Kombination der Gleichungen 1.9 und 1.13 die mittlere quadratische Verschiebung eines Teilchens auf Basis der Naturkonstanten und einfacher Messgrößen (T , η , R) vorherzusagen, sondern umgekehrt auch die Bestimmung dieser Naturkonstanten durch eine Messung der mittleren Verschiebung. Einsteins Aufsatz schließt mit einem Aufruf an die Experimentatoren, durch entsprechende Messungen sein Vorgehen und damit auch die Gültigkeit der kinetischen Wärmetheorie zu bestätigen oder zu widerlegen.

Der Artikel stieß bereits kurz nach Erscheinen auf große Resonanz. Am 18. Juli 1905 bestätigte Henry Siedentopf aus den Jenaer Carl-Zeiss-Werken Einstein in einem Brief, dass es sich bei dem von Einstein postulierten Effekt tatsächlich um die Brownsche Bewegung handeln würde [60]. Einstein blieb dann auch dem Thema verbunden und reichte am 19. Dezember eine Fortführung seiner Arbeit unter dem nun eindeutigen Titel »Zur Theorie der Brownschen Bewegung« bei den Annalen ein [48]. Darin behandelte er die Problematik in allgemeinerer Form und sagte im Ergebnis neben der bekannten Translations- auch eine damals noch hypothetische Brownsche Rotationsbewegung voraus. Jean-Baptiste Perrin an der Sorbonne in

1 Einführung

Paris gelang es schließlich 1908 in einer Reihe von Experimenten, Einsteins Theorie in allen Aspekten, einschließlich der Rotationsbewegung, zu bestätigen [60].⁵⁹

Die Bedeutung der Arbeiten von Einstein und Perrin geht deutlich über die Erklärung der Brownschen Bewegung hinaus. Sie liegt im endgültigen Durchbruch für die Theorie vom atomistischen Aufbau der Materie [175]. Einstein selbst hatte seine Arbeit vom Mai 1905 als Test für die Gültigkeit der kinetischen Wärmetheorie formuliert. Die schließlich von Perrin durchgeführte Versuchsreihe sollte gewissermaßen das *experimentum crucis* sein, um die gesamte Theorie zu überprüfen. Das Ergebnis konnte Einstein zufriedenstellen: »Man sieht gewissermaßen unter dem Mikroskop unmittelbar einen Teil der Wärmeenergie in Form von mechanischer Energie bewegter Teilchen«, schrieb er einige Jahre später.⁶⁰ Dass die thermische Energie der Moleküle größere Partikel in Bewegung zu versetzen mochte, führte übrigens zu einem Einwand Röntgens. Er gab Einstein gegenüber zu Bedenken, dass damit doch wohl der Zweite Hauptsatz verletzt würde [60]. Erst Leó Szilárd wusste diesem Einwand 1929 erfolgreich zu begegnen.⁶¹

⁵⁹Jean-Baptiste Perrin (1870-1942) promovierte 1897 in Paris mit einer Arbeit über Röntgen- und Kathodenstrahlen. An seine Forschungen auf diesem Gebiet erinnert heute noch die in manchen physikalischen Sammlungen vorhandene Perrinröhre, mit der sich die negative Polarität der Kathodenstrahlung nachweisen lässt. Nach Einsteins Veröffentlichungen über die Brownsche Bewegung widmete sich Perrin mit großem Einsatz der experimentellen Forschung auf diesem Gebiet. Durch den 1908 geglückten Nachweis der Theorie konnte er in der Folge nicht nur die Avogadrokonstante sehr genau bestimmen, vielmehr wurde auch überhaupt die Existenz der Atome bestätigt, die bis dato noch immer umstritten war. Davon, dass Perrin sich entscheidend für die Verbreitung der atomistischen Theorie einsetzte, zeugt sein vielbeachtetes Buch »*Les Atomes*« aus dem Jahr 1913. Er forschte auch weiterhin über die Bewegung von Teilchen in Flüssigkeiten und erhielt 1926 den Nobelpreis für Physik »for his work on the discontinuous structure of matter, and especially for his discovery of sedimentation equilibrium«. Perrin war darüber hinaus wie viele Physiker seiner Zeit ein politisch engagierter Bürger. Während der Dreyfus-Affäre tat er sich als Unterstützer der *Ligue des droits de l'Homme* hervor, die für den jüdischen Hauptmann Dreyfus und gegen die von der Militärführung zu Unrecht erhobenen Spionagevorwürfe kämpfte. Perrins überzeugt republikanische Haltung zeigte sich schließlich in seiner Flucht vor den einmarschierenden Deutschen über Bordeaux und Casablanca nach New York, wo er kurz nach seiner Ankunft starb.

⁶⁰ALBERT EINSTEIN: *Theoretische Atomistik*. – In: E. LECHER *Physik*. Leipzig u.a. 1925. S. 281-294. Hier zitiert nach [60].

⁶¹Leó Szilárd (1898-1964) zeigte in seiner Habilitation 1929, dass eine Umwandlung der thermischen Energie in Bewegungsenergie immer mit einem gezielten Eingriff, einer Messung und somit einem Informationsgewinn verbunden wäre. Um die Entropieverminderung des thermodynamischen Systems durch die Umwandlung von thermischer in Bewegungsenergie gemäß dem Zweiten Hauptsatz zu kompensieren, müsste also der Informationsgewinn mit einer Erhöhung der Entropie einhergehen. Damit hatte Szilárd lange vor Claude Elwood Shannon eine Verbindung zwischen Entropie und Information hergestellt. Der aus einer Budapester jüdischen Familie stammende Szilárd zog nach dem Ersten Weltkrieg nach Berlin, wo er sein Physikstudium beendete und mit seinen gleichermaßen ausgefallenen wie glänzenden Arbeiten für Aufsehen sorgte. 1933 musste er aus Deutschland emigrieren und gelangte über Wien nach England. Als Reaktion auf das Münchener Abkommen zog er 1938 von dort weiter in die USA. Bekannt wurde er vor allem durch seine Mitwirkung am *Manhattan Project*. Zusammen mit Enrico

1.3.4 »Une démonstration infiniment plus simple« – Smoluchowski, Langevin und ihr Bemühen um eine verständliche Darstellung

Einstein hatte sich 1905 nicht durch die fehlende experimentelle Bestätigung von der Veröffentlichung seiner Theorie über die Brownsche Bewegung zurückhalten lassen. Marian Smoluchowski hingegen, der zu dieser Zeit im fernen Lemberg lehrte, hatte sich eigentlich vorgenommen, eine experimentelle Prüfung der Resultate seiner eigenen Überlegungen vorzunehmen, ehe er damit an die Öffentlichkeit zu gehen gedachte.⁶² Nach dem Erscheinen der beiden Arbeiten Einsteins im Jahr 1905 reichte Smoluchowski dann doch am 7. September des Folgejahres seine eigenen Überlegungen zur Brownschen Bewegung bei den *Annalen* ein [192]. Er begründete dies damit, dass ihm seine »Methode direkter, einfacher und darum vielleicht auch überzeugender zu sein« schien als diejenige Einsteins.

In der Tat liest sich Smoluchowskis umfangreiche Ausarbeitung anfangs angenehm einfach. Er beginnt mit einer Zusammenstellung aller bisherigen experimentellen Befunde zur Brownschen Molekularbewegung und erörtert anschließend die zahlreichen, bisher vorgelegten Theorien zu ihrer Erklärung. Er verwirft sie alle mit

Fermi erreichte er 1942 die erste Kettenreaktion in einem Reaktor. Den Einsatz der Atombombe versuchte er später vergeblich zu verhindern.

⁶² Marian Smoluchowski (1872-1917) zählt zu den bedeutendsten polnischen Physikern, gleichwohl er als Sohn eines hohen Beamten an der kaiserlichen Kanzlei in der Nähe von Wien geboren wurde, dort aufwuchs, zur Schule ging und studierte, später in Lemberg und Krakau lehrte und somit – ein polnischer Staat war nicht existent – zeitlebens ein Bürger Österreich-Ungarns blieb. Seine drei Vornamen Marian Wilhelm (wie der Vater) und Theofil mögen das persönliche Umfeld in der Habsburgermonarchie zur Zeit seiner Geburt repräsentieren: polnisch für die familiäre Herkunft, deutsch für das Kaiserhaus und griechisch-universell für das verbindende Element der katholischen Kirche. Seine Aufsätze erscheinen auf Deutsch, als Nachname steht darüber »v. Smoluchowski«, in offiziellen Schreiben der Universität heißt er Marian Smoluchowski Ritter von Smolan. Seine Lebenszeit fällt zusammen mit den letzten Jahren des Vielvölkerstaates, der so gar nicht mehr in die Zeit des übersteigerten Nationalismus passen mag. Interessant ist deshalb Smoluchowskis eigene Einschätzung der Zugehörigkeit. In einem Brief an einen befreundeten Professor schreibt er (zit. nach [93]): »Wie Du weißt, bin ich Pole und werde ein Pole bleiben. Aber ich bin natürlich nicht so chauvinistisch verblendet, daß ich mich beim Verlassen meines engeren Sprachgebietes unglücklich fühlen müßte. Eigentlich fühle ich mich in Wien ebenso zu Hause wie in Krakau oder Lemberg.« Die Entscheidung für die Professuren in Lemberg und Krakau war auch dem polnischen Charakter der dortigen Universitäten zu verdanken. Da er auf dem Experimentalphysiklehrstuhl an der Jagiellonenuniversität nicht glücklich wurde, bemühten sich seine früheren Wiener Kollegen, ihn in die Hauptstadt zurückzuholen. Doch welche aberwitzige Bedeutung die Frage der nationalen Zugehörigkeit mittlerweile erlangt hatte, verdeutlicht die Entscheidung der philosophischen Fakultät der Universität Wien, die es im Kriegsjahr 1916 und noch einmal 1917 gegen das Votum der Berufungskommission ablehnte, Smoluchowski als einen aus ihrer Sicht Nichtdeutschen zu berufen [93].

Mehr zum Leben und wissenschaftlichen Werk Marian Smoluchowskis, der unter anderem auch als Alpinist in den Dolomiten, am Matterhorn und später in der Hohen Tatra von sich reden machte und viel zu früh an einer Dysenterie-Epidemie starb, findet sich leicht zugänglich in [65, 200].

1 Einführung

Ausnahme der kinetischen Wärmetheorie. Demnach sei »die Brownsche Bewegung«, so formuliert er erfreulich klar, »das unmittelbare Resultat der den Teilchen seitens der Flüssigkeitsmoleküle erteilten Bewegungsantriebe«. Zwar würde der einzelne Stoß eines thermisch bewegten Wassermoleküls nicht ausreichen, ein Teilchen mit Abmessungen im Mikrometerbereich sichtbar in Bewegung zu setzen, doch würde sich eine Vielzahl beliebig gerichteter Stöße von Molekülen mit dem Teilchen eben nicht unbedingt in ihrer Wirkung gegenseitig aufheben, wie das die Forscher bisher vermutet hätten. Vielmehr ließe sich wie bei einem Zufallsexperiment nach vielen Stößen eine mittlere Abweichung von der Geschwindigkeit null bestimmen.⁶³ Letztlich führe diese Überlegung dazu, dass sich die kinetischen Energien der Moleküle und der Teilchen ausgleichen müssten. Oder anders ausgedrückt – und damit kommt Smoluchowski zum selben Resultat wie zuvor Einstein – ließen sich die Teilchen genau wie Moleküle behandeln, indem ihnen entsprechend der Temperatur eine kinetische Energie zugeordnet würde. Von hier an verliert Smoluchowskis Darstellung nun leider ihre Einfachheit. Er betrachtet in der Folge den Diffusionspfad eines Teilchens, das bei jedem Schritt um einen kleinen Winkel abgelenkt werden soll. Am Ende seiner auf sieben Seiten ausgebreiteten detaillierten Überlegungen kommt er zu einer Vorhersage für die im Mittel von dem Teilchen in einer Sekunde zurückgelegte Strecke:⁶⁴

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \frac{8}{9} \frac{v\sqrt{m}}{\sqrt{\pi\eta R}} \quad (1.14)$$

Ersetzt man in dieser Formel die kinetische Energie $\frac{1}{2}mv^2$ durch die thermische Energie $\frac{1}{2}k_B T$, so ist sie bis auf den Zahlenfaktor $\sqrt{27/64}$ identisch mit einer Formel, die man aus einer Kombination von Einsteins Gleichungen 1.9 und 1.12 erhält. Die Abweichung, so Smoluchowski, sei darauf zurückzuführen, dass Einstein Teilchen, die klein gegenüber der freien Weglänge seien, unberücksichtigt lasse. Und überhaupt, merkt er an, beruhten Einsteins Methoden »auf Überlegungen indirekter Art«. Damit mag Smoluchowski tatsächlich Recht haben, ist er es doch, der konsequent den Blick auf der Bewegung eines Teilchens behält.

⁶³Smoluchowski vergleicht die Situation mit einem Zufallsspiel, bei dem Gewinn und Verlust gleich wahrscheinlich sind. Nach einer hinreichend großen Anzahl von n Wiederholungen, sei die Abweichung vom Erwartungswert null gleich $\sqrt{2n/\pi}$. Wenn dementsprechend die Impulserhaltung bei einem einzelnen Stoß zwischen Molekül und größerem Teilchen eine Geschwindigkeit von nur 10^{-8} m/s für das größere Teilchen vorhersage, dann wäre aufgrund der großen Zahl von etwa 10^{20} Stößen pro Sekunde in einer Flüssigkeit eine Geschwindigkeit von 100 m/s für das Teilchen zu erwarten. Dabei bliebe allerdings unberücksichtigt, dass die einzelnen Geschwindigkeitsgewinne beim Stoß von der bereits vorhandenen Geschwindigkeit abhingen und dass bei hoher Geschwindigkeit die Wahrscheinlichkeit für Geschwindigkeitsverluste gegenüber der von Gewinnen steige. Das wirke einem unbegrenzten Anstieg der Geschwindigkeit entgegen [192].

⁶⁴Auffällig ist, dass Smoluchowski in seiner Arbeit die Verwendung des Diffusionskoeffizienten konsequent meidet. In der Gleichung 1.14 würde man auf der rechten Seite eigentlich einen Term \sqrt{t} erwarten, er entfällt bei Smoluchowski, da er die zurückgelegte Entfernung auf eine Sekunde bezieht.

1.3 Diffusion – »[...] als wenn es Thierchen wären [...]«

Einstein anerkannte das Bemühen seines Kollegen um eine klare Darstellung. In einem Nachruf auf Smoluchowski, der 1917 in Krakau im Alter von nur 45 Jahren verstorben war, lobt er dessen langjährige Forschungen auf dem Gebiet der kinetischen Wärmetheorie. Über die Arbeit zur Brownschen Bewegung schreibt er darin [49]:

»Smoluchowski lieferte eine besonders schöne und anschauliche Theorie dieser Erscheinung, indem er von dem Äquipartitionssatz der Kinetik ausgeht.«

Dass Smoluchowski den direkteren Ansatz zur Erklärung der Brownschen Bewegung gewählt hatte, war auch die Einschätzung von Paul Langevin⁶⁵ und bot ihm Anlass, das Problem selbst zu untersuchen und die Abweichung in Smoluchowskis Ergebnis zu hinterfragen [130]. Er nahm deshalb wie dieser den Gleichverteilungssatz der kinetischen Energie zum Ausgangspunkt seiner Überlegungen. Genau wie ein Molekül sollte demnach auch ein suspendiertes Teilchen eine mittlere kinetische Energie entsprechend seiner Temperatur besitzen:

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}k_B T \quad (1.15)$$

Die Bewegung des Teilchens in x -Richtung würde zu jedem Zeitpunkt durch eine zufällige Kraft F_x angetrieben und in der umgebenden Flüssigkeit durch die Stokesche Reibungskraft $F = -6\pi\eta r v$ gebremst. Nach dem zweiten Newtonschen Gesetz ergibt sich somit für ein Teilchen vom Radius r :

$$ma = -6\pi\eta r v + F_x \quad (1.16)$$

⁶⁵Paul Langevin (1872-1946) lebte und arbeitete in Paris, seit 1909 als Professor am *Collège de France*. Bekannt wurde er für seine Arbeiten auf dem Gebiet des Magnetismus, den er auf den Drehimpuls der Elektronen zurückführte, aber auch für die Mitwirkung an der Entwicklung des Sonars. Des Weiteren half er dabei, Einsteins Relativitätstheorie bekannt zu machen. So stammt von Langevin die Idee des Zwillingsparadoxons, wonach ein Astronaut nach der Rückkehr von einem mit sehr hoher Geschwindigkeit unternommenen Raumflug weniger alt ist als sein auf der Erde verbliebener Zwillingsbruder. Langevins Doktorvater war Pierre Curie, der 1906 bei einem Verkehrsunfall starb. Mit dessen Frau Marie Skłodowska Curie verband ihn eine enge Freundschaft. Als beide im Herbst 1911 auf der Solvaykonferenz in Brüssel weilten, gelangte die Presse an Briefe aus ihrer privaten Korrespondenz, die auf ein Liebesverhältnis hindeuteten. Die rechten Zeitungen inszenierten einen Skandal und diffamierten Marie Curie als Jüdin und Ausländerin, die ihren Mann womöglich noch zu dessen Lebzeiten betrogen und Schande über die Frau Langevins und dessen Kinder gebracht habe. (Vgl. dazu: NAOMI PASACHOFF: *Marie Curie and the Story of Radioactivity*. <http://www.aip.org/history/curie/>, Stand 30.1.2012.) Wie so viele bedeutende Physiker seiner Zeit trat auch Langevin durch sein gesellschaftliches Engagement hervor. Mit dem befreundeten Jean Perrin (FN 59) gehörte er zu den Dreyfusards, den Unterstützern des Hauptmanns Dreyfus. Als linker Pazifist und Antifaschist wurde Langevin später während der deutschen Besatzung inhaftiert, seine mit einem Widerstandskämpfer verheiratete Tochter überlebte die Deportation nach Auschwitz. Er selbst entwickelte für die Regierung der *Résistance* den *Plan Langevin-Wallon* zur Neuordnung des französischen Bildungswesens und wurde nach der Befreiung bis zu seinem Tod 1946 Präsident der *Ligue des droits de l'Homme*.

1 Einführung

Langevin multiplizierte diese Gleichung auf beiden Seiten mit x und wandte einige Umformungen auf die Differentialquotienten an

$$m \underbrace{\frac{d^2 x}{dt^2} x}_{\frac{1}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -6\pi\eta r \underbrace{\frac{dx}{dt} x}_{\frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt}} + F_x x, \quad (1.17)$$

um in der sich dann ergebenden Gleichung den Ausdruck für die kinetische Energie gemäß Gleichung 1.15 durch den für die thermische Energie ersetzen können:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - \underbrace{mv^2}_{k_B T} = -3\pi\eta r \frac{dx^2}{dt} + \underbrace{F_x x}_0 \quad (1.18)$$

Die Ersetzung ist nur dann erlaubt, wenn anstelle eines Teilchens eine große Anzahl identischer Teilchen betrachtet wird. Durch die notwendige Mittelung verschwindet praktischerweise auch der Term $F_x x$. In der verbleibenden Differentialgleichung substituiert man $d\langle x^2 \rangle/dt$ durch ξ und erhält so die vereinfachte Gleichung

$$\frac{m}{2} \frac{d\xi}{dt} + 3\pi\eta r \xi = k_B T, \quad (1.19)$$

deren Lösung durch die Funktion

$$\xi = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} + C e^{-\frac{6\pi\eta r}{m} t} \quad (1.20)$$

gegeben ist. Der Exponentialterm verschwindet bereits nach kurzen Zeiten und das Verhalten des Teilchens wird nach einer Rücksubstitution durch die Gleichung

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} \quad (1.21)$$

beschrieben, deren Integration den bereits von Einstein bekannten Ausdruck für die mittlere quadratische Verschiebung liefert:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} t = 2 D t \quad (1.22)$$

Auch in der Originalarbeit verwendet Langevin nur wenig mehr als eine Seite auf die Herleitung dieses Zusammenhangs, die im Vergleich zum aufwändigen Vorgehen Smoluchowskis in der Tat als eine »*démonstration infiniment plus simple*« erscheint, wie Langevin selbst schreibt. Den von Smoluchowski ins Spiel gebrachten Faktor $\sqrt{27/64}$ verwirft er in der Konsequenz [130, 134].

An dieser Stelle endet der historische Exkurs zur Brownschen Bewegung. Es mag übertrieben erscheinen, dieser Betrachtung im Rahmen einer Arbeit über Wasser

1.3 Diffusion – »[...] als wenn es Thierchen wären [...]«

in Zeolithen so viel Raum zu gewähren. Doch wie die in der Folge vorgestellten Experimente und Simulationen zeigen werden, gehört eben auch die Bewegung der Wassermoleküle innerhalb der Zeolithkristalle zu den Vorgängen, die sich durch den von Einstein, Smoluchowski und Langevin begründeten Zusammenhang beschreiben lassen. Die Formel $\langle x^2 \rangle = 6Dt$ begleitet jedenfalls noch heute den Diffusionsforscher auf Schritt und Tritt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Kernspinresonanz

Die vorliegende Untersuchung stützt sich allein auf Experimente und Simulationen. Die folgenden Bemerkungen zu den theoretischen Grundlagen der Kernspinresonanz sind zum einen der Tradition geschuldet, in einer experimentellen Arbeit auch einige Worte zur Theorie zu verlieren, zum anderen aber auch dem Wunsch entsprungen, als Experimentator wenigstens in Grundzügen zu verstehen, was eigentlich geschieht, wenn man ein NMR-Spektrometer bedient. Dieser Wunsch und das berufsbedingte Bestreben des Autors nach einer verständlichen Darstellung bedingen, dass die nachfolgenden Erläuterungen teilweise auf einem sehr elementaren Niveau ansetzen.

Dabei ist an einführenden Darstellungen in die hier relevanten Bereiche der NMR kein Mangel [1, 29, 64, 122, 183, 190]. Verständliche Einführungen sind jedoch selten und *eine* Einführung in die NMR unter Berücksichtigung aller in dieser Arbeit verwendeten Methoden gibt es nicht. Für die gepulste Gradienten-NMR wird häufig auf das Buch von Paul T. Callaghan verwiesen, das sich aber explizit auf bildgebende Methoden fokussiert [28]. Nichtsdestotrotz bildet es eine Grundlage für die folgenden Ausführungen. Die orientieren sich weiterhin ganz wesentlich an der Darstellung von Malcolm H. Levitt [135], die wie keine andere auf das Verständnis der elementaren Prozesse zielt. Leider deckt Levitts Buch nur einen kleinen Teil der hier verwendeten Methoden ab. Ergänzend wurden deshalb auch Schriften aus der eigenen Arbeitsgruppe herangezogen [68, 98, 142].

2.1.1 Der Kernspin

Strenggenommen trägt der Kernspin \vec{I} seinen Namen zu unrecht. Er müsste eigentlich Kerndrehimpuls oder genauer Gesamtdrehimpuls eines Atomkerns heißen, denn er setzt sich durch eine Vektoraddition aus dem Bahndrehimpuls \vec{L} und dem Spin \vec{S} der Nukleonen, also der Kernbestandteile, zusammen. Der Bahndrehimpuls spielt indes bei den in der Folge relevanten Energien keine Rolle, so dass die historische Bezeichnung Kernspin hier doch berechtigt ist.

Während der Drehimpuls aus Experimenten in unserer makroskopischen Umwelt bekannt ist und allgemein eine Drehbewegung beschreibt, ist der Spin zwar ebenfalls eine Art von Drehimpuls, dabei aber leider eine unanschauliche Größe. Ihn mit der Eigenrotation eines makroskopischen Körpers gleichzusetzen, führt bei punktförmigen Elementarteilchen zu logischen Problemen und wäre auch falsch. Der Spin ist eine

2 Theoretische Grundlagen

intrinsische Eigenschaft der Elementarteilchen, die eben nicht deren Bewegung beschreibt. Das wird deutlich, wenn man sich vor Augen führt, dass am absoluten Temperaturnullpunkt ($T = 0\text{ K}$) jede Bewegung erstarbt, die Elementarteilchen aber gleichwohl ihren Spin behalten, sofern der von null verschieden ist.

In der Quantenmechanik ist jeder Drehimpuls quantisiert. Spin, Bahn- und Gesamtdrehimpuls kommen nicht in beliebigen Größen vor. Der Betrag eines Spins kann beispielsweise nur die Werte $\sqrt{s(s+1)}\hbar$ annehmen. Die Spinquantenzahl s ist dabei für Elementarteilchen entweder ganzzahlig ($s = 0, 1, 2, 3, \dots$) oder halbzahlig ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$). Teilchen mit ganzzahligem Spin sind Bosonen, Teilchen mit halbzahligem Spin sind Fermionen. Letztere unterliegen dem Pauli-Prinzip, wonach zwei Fermionen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Neben Elektronen zählen auch Protonen und Neutronen als Bestandteile des Atomkerns zu den Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$. Der Kern eines gewöhnlichen Wasserstoffatoms, der nur aus einem Proton besteht, weist demnach die Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ auf. Welchen Kernspin besitzen nun aber Atomkerne, die aus mehreren Nukleonen bestehen?

Für die Kombination von quantenmechanischen Drehimpulsquantenzahlen j_i gilt die Regel:

$$j_3 = \begin{cases} |j_1 - j_2| \\ |j_1 - j_2| + 1 \\ \dots \\ |j_1 + j_2| \end{cases} \quad (2.1)$$

Wendet man sie auf die Kombination der Spins zweier Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ($s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$) an, so erhält man entweder $s_3 = |s_1 - s_2| = 0$ oder $s_3 = |s_1 + s_2| = 1$. Welche der beiden Zustände die geringere Energie aufweist und damit den Grundzustand bildet, lässt sich nicht ohne weiteres sagen, doch dazu unten mehr. Das Deuteron ist ein Atomkern, der gerade aus einem Proton und einem Neutron, also aus zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen besteht. Hier ergibt sich der Kernspin, also der Gesamtdrehimpuls des Kerns, nach der genannten Regel zu $i = 1$ oder $i = 0$. Die parallele Ausrichtung der Spins, also die Konfiguration mit $i = 1$ weist hier allerdings eine deutlich geringere Energie auf als die Konfiguration mit antiparallelen Spins ($i = 0$) und bildet demnach den Grundzustand. Das Deuteron besitzt daher unter normalen Bedingungen den Kernspin $i = 1$ und ist somit ein Boson.

In Gegenwart eines äußeren Feldes kann der Kernspin bei einer Messung nicht in beliebige Richtungen weisen. Vielmehr gibt es für einen Kernspin i nur $2i + 1$ Einstellmöglichkeiten bezüglich einer vorgegebenen Achse. Die Komponenten in Richtung dieser Achse, üblicherweise der z-Achse, sind $I_z = m\hbar$. Die magnetische Quantenzahl m kann dabei nur die Werte $-i, -i+1, \dots, +i$ annehmen (vgl. Abb. 2.1). Nehmen wir das Beispiel des Deuterons mit dem Kernspin $i = 1$ im Grundzustand, so besitzt I_z die möglichen Werte $-\hbar, 0$ und \hbar . Je nach z-Komponente des Kernspins weist das System in einem Magnetfeld leicht unterschiedliche Energien auf. Diese Differenzierung der Energieniveaus wird als *Zeeman-Aufspaltung* bezeichnet. Ohne

ein äußeres Feld sind die möglichen Zustände hingegen entartet, das bedeutet, sie besitzen dieselbe Energie.

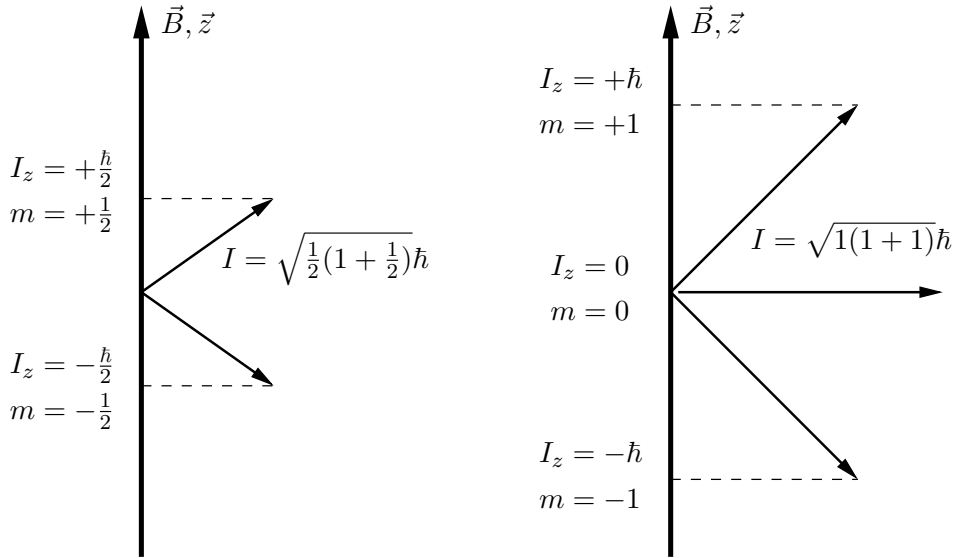


Abbildung 2.1: Die Einstellmöglichkeiten eines Kernspins in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} , das hier in z -Richtung orientiert sei. Links für einen Kern mit $i = \frac{1}{2}$ (z. B. Proton), rechts für einen Kern mit $i = 1$ (z. B. Deuteron).

Die Regeln, um den Gesamtdrehimpuls eines Kerns mit mehreren Protonen und Neutronen vorhersagen zu können, liefern Modelle für die Kernstruktur. Für einfache Kerne nutzt man ein Schalenmodell, ähnlich dem für den Atomaufbau. Es ergibt sich wie in der Atomphysik aus der Lösung der Schrödingergleichung. Allerdings findet anstelle des Coulombpotentials ein Saxon-Woods-Potential Verwendung, das den abstandsabhängigen Verlauf der starken Kernkraft eher zu beschreiben vermag [215]. Erweitert um einen Spin-Bahn-Term ist dieses Schalenmodell in der Lage, den Aufbau der Kerne bis hin zu einer Massenzahl von etwa 150 befriedigend wiederzugeben. Die Schalen werden für Protonen und Neutronen getrennt aufgefüllt. Jedes vollbesetzte Energieniveau trägt nicht zum Kernspin bei, weil sich die Drehimpulse der beteiligten Nukleonen vektoriell zu null addieren.

Weiterhin gilt, dass alle Kerne mit jeweils gerader Anzahl von Protonen und Neutronen im Grundzustand einen Kernspin von null aufweisen. Ist die Massenzahl hingegen ungerade, ist also auch entweder die Anzahl der Protonen oder Neutronen ungerade, so ist der Kernspin in der Regel gleich dem Gesamtdrehimpuls des ungepaarten Nukleons. In jedem Fall aber folgt bereits aus der Additionsregel für quantenmechanische Drehimpulse (Gl. 2.1), dass Kerne mit ungerader Massenzahl einen halbzahligen und Kerne mit gerader Massenzahl einen ganzzahligen Kernspin aufweisen. Die genannten Regeln sind noch einmal in der Abbildung 2.2 zu einem

Schema zusammengefasst. Daraus ergibt sich, dass die meisten Kerne, nämlich alle deren Protonen- und/oder Neutronenanzahl ungerade ist, einen von null verschiedenen Kernspin besitzen, dessen konkreter Betrag sich jedoch ohne eine genauere Betrachtung der jeweiligen Kernstruktur nicht vorhersagen lässt.

2.1.2 Kernspins im Magnetfeld – anschaulich

Viele, aber leider nicht alle Effekte der magnetischen Kernspinresonanz lassen sich halbwegs anschaulich beschreiben. So ist aus der elementaren klassischen Physik bekannt, dass elektrische Kreisströme mit einem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ verbunden sind. Dieses magnetische Moment weist dabei in Richtung des Normalenvektors der Kreisfläche und berechnet sich aus dem Produkt von Fläche A und Strom I :

$$\vec{\mu} = I\vec{A} \quad (2.2)$$

In der mikroskopischen Vorstellung umkreist beispielsweise ein Elektron in einem p-Orbital den Atomkern und der damit einhergehende Kreisstrom trägt zum magnetischen Moment des Atoms bei:

$$\vec{\mu}_{e,\text{p-Orbital}} = I\vec{A} = -\frac{ev}{2\pi r} \vec{A} = -\frac{e}{2m_e} \vec{r} \times \vec{p} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.3)$$

Wie bereits angeführt ist in der Quantenmechanik jeder Drehimpuls quantisiert: Es gilt $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, wobei die Drehimpulsquantenzahl l nur positive ganzzahlige Werte oder den Wert null annehmen kann. Im Falle des Elektrons im p-Orbital ist $l = 1$ und das magnetische Moment hat somit gerade den Betrag

$$\mu_{e,\text{p-Orbital}} = -\sqrt{2} \frac{e\hbar}{2m_e} = -\sqrt{2}\mu_B. \quad (2.4)$$

Die Größe μ_B ist das Bohrsche Magneton. Es lässt sich aus den Naturkonstanten berechnen und hat den Wert $\mu_B = 9,27400915(23) \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ [96].

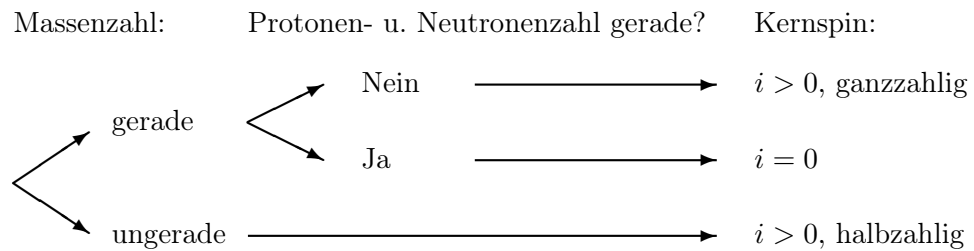


Abbildung 2.2: Schema zur Bestimmung des Kernspins in Abhängigkeit von Massen-, Protonen- und Neutronenanzahl des Atomkerns. Bei Kernen mit gerader Massen-, Protonen- und Neutronenanzahl ist der Kernspin aufgrund des Paarungseffekts für identische Nukleonen gleich Null.

Nun bewirkt aber nicht allein der Bahndrehimpuls der Elektronen ein magnetisches Moment, vielmehr erweist es sich, dass auch der Elektronen- und der Kernspin jeweils ein magnetisches Moment verursachen. Hier spätestens endet die Anschaulichkeit, zumal auch ungeladene Neutronen ein magnetisches Moment besitzen. Es hilft zu einem Teil für die Vorstellung, die Spins rein formalistisch als Drehimpulse zu betrachten. Setzt man dann allerdings den Elektronenspin \vec{S} anstelle des Drehimpulses \vec{L} in Gleichung 2.3 ein, erhält man einen um etwas mehr als den Faktor zwei verkehrten Wert. Für das magnetische Moment aufgrund des Elektronenspins gilt nämlich:

$$\vec{\mu}_{e,\text{Spin}} = g\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (2.5)$$

Sehr präzise durchgeführte Experimente und theoretische Berechnungen im Rahmen der Quantenelektrodynamik ergeben in hoher Übereinstimmung für den Landé-Faktors g den offensichtlich von eins verschiedenen Wert $g = -2,0023193043622(15)$ [96].

Was ergibt sich entsprechend für den Kernspin? In Analogie zum Bohrschen Magneton für das magnetische Moment des Elektrons lässt sich für die Nukleonen ein Kernmagneton definieren, das anstelle der Elektronen- die Protonenmasse berücksichtigt und dementsprechend einen knapp zweitausendmal geringeren Betrag aufweist [96]:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,05078324(13) \cdot 10^{-27} \text{ J/T} \quad (2.6)$$

Das Kernmagneton μ_N vermag jedoch nur die Größenordnung für das magnetische Moment eines Protons oder Neutrons richtig vorherzusagen. Auch infolge der inneren Struktur der Nukleonen weichen die tatsächlich gemessenen magnetischen Momente vom Wert des Kernmagnetons ab. Wie für den Elektronenspin lässt sich diese Abweichung mit Hilfe eines für den jeweiligen Kern spezifischen Landé-Faktors angeben, wie er in der Tabelle 2.1 aufgelistet wird:

$$\vec{\mu} = g\mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar}, \quad (2.7)$$

In der NMR-Praxis wird allerdings meist eine andere Größe genutzt, um die magnetischen Eigenschaften eines Atomkerns zu beschreiben. Es ist dies das gyromagnetische Verhältnis γ , das als kernspezifische Proportionalitätskonstante den Kernspin direkt mit dem magnetischen Moment des jeweiligen Kerns verknüpft:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}, \quad (2.8)$$

Aus der Tabelle 2.1 wird ersichtlich, dass dieses gyromagnetische Verhältnis γ ein Vorzeichen aufweist. Für die meisten, aber nicht alle Kerne ist es positiv; das magnetische Moment zeigt dann also in Richtung des Drehimpulsvektors.

Kern	Kernspin i	g-Faktor	gyromagn. Verhältnis γ	Larmorfreq. $\frac{\omega_L}{2\pi}$ bei 1 T
n	$\frac{1}{2}$	-3,826	$-1,832 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	29,165 MHz
^1H	$\frac{1}{2}$	5,586	$2,675 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	42,577 MHz
^2H	1	0,857	$0,411 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	6,536 MHz

Tabelle 2.1: Übersicht über den g-Faktor, das gyromagnetische Verhältnis sowie die NMR-Frequenz für einige Kerne. Die Daten sind für die Praxis sinnvoll gerundet und wurden der CODATA-Datenbank entnommen beziehungsweise daraus errechnet [96].

Befindet sich eine stromdurchflossene Leiterschleife in einem äußeren magnetischen Feld \vec{B} , so wirkt ein Drehmoment $\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ auf diese Leiterschleife, bis ihr magnetische Moment $\vec{\mu}$ parallel zum Feld \vec{B} ausgerichtet ist. Um das magnetische Moment der Leiterschleife ausgehend von dieser Stellung antiparallel zum äußeren Feld zu drehen, ist die Energie $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ notwendig. Im System bestehend aus dem magnetischen Moment der Leiterschleife und dem äußeren Feld steckt also die Energie

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (2.9)$$

Dieser Zusammenhang gilt auch für das magnetische Moment eines Kerns. Hier wie dort tritt ein weiterer Effekt hinzu: Das Drehmoment aus der Einwirkung des äußeren Feldes auf das magnetische Moment und die Drehimpulserhaltung bewirken im Zusammenspiel eine Präzessionsbewegung: Das magnetische Moment bewegt sich wie ein Kreisel auf einem Kegelmantel um das äußere Magnetfeld. Der Öffnungswinkel des Kegels bestimmt sich aus der Anfangsorientierung des Kernspins. Diese ist ohne ein äußeres Magnetfeld – darauf legt Malcolm Levitt in seiner Darstellung großen Wert – prinzipiell beliebig. Anders als in der klassischen Mechanik sind bei der Präzession des Kernspins keine Reibungskräfte zu berücksichtigen, somit bleibt der Öffnungswinkel erst einmal konstant.

Die Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}_L$ der Präzession wird als Larmorfrequenz bezeichnet. Sie berechnet sich, wie im nächsten Kapitel gezeigt werden wird, aus dem äußeren Magnetfeld \vec{B} und dem gyromagnetischen Verhältnis des Kerns:

$$\vec{\omega}_L = -\gamma \vec{B}. \quad (2.10)$$

Im Laboralltag wird anstelle der Winkelgeschwindigkeit ω_L in der Regel die eigentliche Frequenz $f_L = \frac{\omega_L}{2\pi}$ angegeben. Diese Größe ist so verbreitet, dass die Bezeichnung von NMR-Spektrometern häufig aus der Larmorfrequenz für Protonen im statischen Magnetfeld dieser Spektrometer besteht. Ein »100 MHz-Magnet« weist demnach ein Magnetfeld von $B = \frac{2\pi}{\gamma} 100 \text{ MHz} = 2,35 \text{ T}$ auf.¹

¹Das Vorzeichen der Winkelgeschwindigkeit bleibt dabei unberücksichtigt. Infolge des positiven gyromagnetischen Verhältnisses der meisten Atomkerne weist die Winkelgeschwindigkeit

Longitudinale Magnetisierung und Relaxation

Lässt sich die Präzession der Kernspins an einer makroskopischen Probe messen? Da die Anfangsorientierungen der Kernspins isotrop verteilt sind, tragen sie nahezu nichts zum makroskopischen magnetischen Moment der Probe bei. Daran ändert auch die Präzession nichts, die beim Einschalten eines äußeren Magnetfeldes einsetzt, die Kernspins bleiben nach außen nahezu unsichtbar.

Ohne molekulare Dynamik würde dieser Zustand ewig andauern. Bei einer von null verschiedenen Temperatur ändern sich jedoch ständig Richtung und Betrag des Magnetfelds, dem die Kernspins ausgesetzt sind: Denn dazu tragen nicht nur das von außen angelegte Magnetfeld, sondern auch die fluktuierenden Felder der thermisch bewegten Atomkerne und Elektronen in der Umgebung bei. In erster Näherung bleiben die kernmagnetischen Momente auch davon unbeeindruckt: Wie bei einem Kreiselkompass ändern die fluktuierenden Felder die Präzession der Kernspins zunächst einmal nicht. Erst auf lange Sicht führen die fluktuierenden Felder zu einer Veränderung des Präzessionskegels. Die Zeitskala für diese Veränderung liegt typischerweise im Bereich von Millisekunden oder länger, während die Zeitskala für die Präzessionsbewegung selbst durch die inverse Larmorfrequenz gegeben ist und demnach im Bereich von Pikosekunden liegt. Entscheidend ist nun, dass es aufgrund der endlichen Temperatur des Systems geringfügig wahrscheinlicher ist, dass sich der Öffnungswinkel des Präzessionskegels zu einer energetisch günstigeren Konstellation hin verändert. Denn dadurch wird die Isotropie im System der Kernspins gebrochen.

Dabei ist es keineswegs so, dass nach hinreichend langer Zeit sämtliche Kernspins in Richtung des äußeren Feldes weisen würden. Vielmehr ist der Effekt im thermischen Gleichgewicht unter Laborbedingungen verschwindend gering. Das liegt an der im Vergleich zur thermischen Energie sehr kleinen Energiedifferenz, die die möglichen Einstellungen der Kernspins im Magnetfeld voneinander trennt: Sie lässt sich in der Form $\Delta E = \gamma \hbar B$ angeben (vgl. Abb. 2.1). Nun ist bei Raumtemperatur die thermische Energie $k_B T = 4,1 \cdot 10^{-21}$ J, während sich als Energiedifferenz der Protonenspins in einem Magnetfeld von 7 T der Wert $\Delta E = 2 \cdot 10^{-25}$ J ergibt. Damit lässt sich das Verhältnis der Spins im energetisch günstigeren zu den Spins im energetisch weniger günstigeren Zustand, der sogenannte Boltzmannfaktor, berechnen:

$$e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} = 1,00005 \quad (2.11)$$

Es ist also nur ein sehr kleiner Bruchteil der Kernspins, der zur makroskopischen Magnetisierung der Probe beiträgt. Typischerweise ist dieser Beitrag etwa vier Größenordnungen kleiner als der Diamagnetismus, der auf die Elektronen in der Probe zurückzuführen ist, und dementsprechend nur mit größerem Aufwand im Experiment messbar [135].

dementsprechend in der Regel ein negatives Vorzeichen auf. Die Präzessionsbewegung verläuft in diesen Fällen im Uhrzeigersinn, wenn man entgegen der Magnetfeldrichtung blickt.

2 Theoretische Grundlagen

Die durch das magnetische Moment der Kernspins bewirkte Magnetisierung längs des äußeren Feldes wird als longitudinale Magnetisierung M_{\parallel} bezeichnet. Der langsame Aufbau dieser Magnetisierung nach dem Einschalten des äußeren Feldes hin zur Gleichgewichtsmagnetisierung $M_{\parallel\infty}$ nennt sich longitudinale Relaxation, sie wird im einfachsten Fall durch den Zusammenhang

$$M_{\parallel}(t) = M_{\parallel\infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad (2.12)$$

beschrieben. Ebenfalls nach einem Exponentialgesetz »zerfällt« die longitudinale Magnetisierung wieder nach Abschalten des Feldes. Die zugehörige Zeitkonstante ist in beiden Fällen die longitudinale Relaxationszeit oder kurz T_1 -Zeit.²

Transversale Magnetisierung und Relaxation

Wie aber lässt sich nun die Magnetisierung der Probe aufgrund der Kernspins im Experiment messen? Im thermischen Gleichgewicht weist die makroskopische Magnetisierung wie eben dargestellt in Richtung des äußeren Feldes, das von jetzt an in z -Richtung angenommen werden soll. In dieser Form ist sie nur schwer zu detektieren, da sie so viel kleiner ist als das äußere Feld. Einem mechanischen Kreisel lässt sich die Rotation auch nicht ansehen, sofern die Drehachse parallel zum Schwerfeld steht und die Oberfläche keine Kennzeichnung enthält. Die Präzessionsbewegung, die einsetzt, sobald man den Kreisel kurz senkrecht zur Drehachse anstößt, ist dagegen offensichtlich.

Dies lässt sich auf die Kernspins im Magnetfeld übertragen. Um sie anzustoßen, wird ein kurzer Puls elektromagnetischer Wellen mit geeigneter Frequenz und Dauer senkrecht zum äußeren Feld eingestrahlt. Ideal geeignet ist die Larmorfrequenz, also eine Frequenz, die je nach Kernspin und Magnetfeld typischerweise im Bereich der Frequenz von Radiowellen liegt. Man spricht deshalb auch von Hoch- (HF-) oder Radiofrequenz- (RF-)Einstrahlung. Die Dauer des Pulses bestimmt gerade den Winkel, um den die Magnetisierung gedreht wird. Im einfachsten Fall sind das 90° (» $\frac{\pi}{2}$ -Puls« oder » 90° -Puls«), aber natürlich sind auch 180° oder jeder andere Winkel möglich. Eine Einstrahlung in x -Richtung eines äußeren kartesischen Koordinatensystems führt vereinfacht betrachtet zu einer Drehung um die x -Achse, so dass die Magnetisierung bei einem 90° -Puls direkt im Anschluss in $-y$ -Richtung weist (Rechtssystem). An dieser Stelle sollte man sich daran erinnern, dass aufgrund der thermischen Energie tatsächlich im Mittel nur ein sehr kleiner Teil der Kernspins ursprünglich in z -Richtung wies. Da aber alle Kernspins in der Probe – sofern sie das gleiche Magnetfeld erfahren, doch dazu später mehr – um 90° gedreht werden,

²Die longitudinale Relaxation wird auch als Spin-Gitter-Relaxation, die longitudinale Relaxationszeit als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet. Der Begriff ist jedoch missverständlich, da diese Relaxation nicht nur in kristallinen Festkörpern, sondern prinzipiell auch in anderen Zuständen der Materie auftritt.

bleibt die resultierende Magnetisierung auch in $-y$ -Richtung nach dem Puls gleich klein.

Von entscheidendem Vorteil ist nun, dass die Präzession der Kernspins messbar wird. Denn nach dem 90° -Puls erfolgt sie im Mittel in einer Ebene senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Man spricht von transversaler Magnetisierung M_\perp . Für ein rotierendes magnetisches Moment gibt es aber wiederum eine anschauliche Entsprechung: Lässt man nämlich einen Stabmagneten in einer Spule rotieren, so wird in dieser Spule eine Wechselspannung induziert. Auf diesem Prinzip beruht der Fahrraddynamo.³ Im typischen NMR-Experiment ist die Probe ebenfalls von einer Spule umgeben, die nicht nur der Einstrahlung des RF-Pulses dient, sondern eben auch der Detektion des NMR-Signals. Denn die in der NMR-Spule aufgrund der sich zeitlich ändernden Magnetisierung induzierte Spannung lässt sich mit entsprechenden Verstärkern messen.

Man muss dabei allerdings schnell sein oder weitere Tricks anwenden: Denn die transversale Magnetisierung zerfällt mit der Zeit. Das liegt daran, dass auf lange Sicht nicht alle Kernspins kontinuierlich dem selben Magnetfeld ausgesetzt sind. Die bereits oben erwähnten fluktuierenden Felder im direkten Umfeld der Kernspins sind dafür verantwortlich, dass die Larmorfrequenz der Kernspins untereinander nicht völlig übereinstimmt. Einige Kernspins präzedieren schneller als andere, sie geraten außer Phase. Nach einer gewissen Zeit sind die magnetischen Momente der Kernspins in der x - y -Ebene gleichverteilt, das Magnetfeld in der Spule ist zeitlich konstant und das NMR-Signal verschwunden. Die zeitliche Abnahme der transversalen Magnetisierung M_\perp , die transversale Relaxation, wird regelmäßig durch einen exponentiellen Abfall beschrieben.⁴ Zur Verdeutlichung gibt die folgende Gleichung die beiden räumlichen Komponenten dieser Magnetisierung an:

$$\begin{aligned} M_y &= -M_{\perp 0} \cos(\omega_L t) e^{-\frac{t}{T_2}} \\ M_x &= M_{\perp 0} \sin(\omega_L t) e^{-\frac{t}{T_2}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die darin enthaltene Zeitkonstante T_2 wird als transversale Relaxationszeit bezeichnet.⁵ Die zunehmende Dekohärenz der präzedierenden Kernspins aufgrund fluktuierender Felder und der damit einhergehende Verlust an transversaler Magnetisierung sind irreversibel. Sie begrenzen somit die Messdauer im Experiment.

³Genau genommen dreht sich im Fahrraddynamo kein einzelner Dipolmagnet, sondern eine mehrpolige Anordnung. Weiterhin ist die Anmerkung von Malcolm Levitt (Note 7, S. 41), wonach sich beim Fahrraddynamo gewöhnlich eine Spule im Magneten drehe, falsch [135]. In der Realität ist es umgekehrt, denn nur bei einer feststehenden Spule und rotierenden Magneten lassen sich Schleifkontakte vermeiden, – sieht man vom Nabendynamo ab, wo es sich wiederum umgekehrt verhält.

⁴Die Beschreibung durch einen exponentiellen Zusammenhang gilt, sofern die der Relaxation zugrunde liegenden Wechselwirkungen nicht zu stark sind, also etwa in Flüssigkeiten [28].

⁵Die ebenfalls gebräuchliche Bezeichnung Spin-Spin-Relaxation ist mit Levitt abzulehnen, da sie eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kernspins impliziert, wie sie zwar existiert, aber nicht unbedingt Voraussetzung für die transversale Relaxation ist [135, S. 38].

Häufig, insbesondere im Festkörper und auch für die Protonen der Wassermoleküle in Zeolithen, ist die transversale Relaxationszeit T_2 sehr kurz, im Bereich von Mikrosekunden. Für kleinere Moleküle in einer Flüssigkeit, etwa eine größere Menge Wasser, ist dagegen T_2 von der gleichen Größenordnung wie die longitudinale Relaxationszeit T_1 . Transversale und longitudinale Relaxationszeit limitieren nicht nur die Dauer der Messung, sondern liefern auch wichtige Informationen über das molekulare Umfeld der betrachteten Kernspins.

Die Blochgleichungen

In der bisherigen Beschreibung wurde vorausgesetzt, dass sich die Bewegung eines Ensembles aus Kernspins als die eines sie in der Summe repräsentierenden Magnetisierungsvektors

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.14)$$

darstellen lässt. Das ist zumindest dann streng richtig, solange voneinander unabhängige Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne betrachtet werden [28]. Die Magnetisierung \vec{M} entspricht dabei einem makroskopischen magnetischen Moment, das über das entsprechende gyromagnetische Verhältnis mit einem ebenfalls makroskopischen Drehimpuls \vec{M}/γ verknüpft ist.

Nach dem Zweiten Newtonschen Axiom ist die Änderung eines Drehimpulses gleich dem ausgeübten Drehmoment: $d\vec{L}/dt = \vec{T}$. Ein Drehmoment erhält man aber, wie oben bereits am Beispiel der Leiterschleife dargestellt, aus dem Vektorprodukt $\vec{\mu} \times \vec{B}$ von magnetischem Moment und Magnetfeld. Kombiniert ergibt sich so für die Magnetisierung \vec{M} der Zusammenhang

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}. \quad (2.15)$$

Auf den ersten Blick erscheint diese Gleichung sehr einfach. Bei genauerer Betrachtung handelt es sich bei den Blochgleichungen allerdings um einen Satz von Differentialgleichungen für die Vektorkomponenten der Magnetisierung. Das Magnetfeld \vec{B} besteht seinerseits im Allgemeinen aus verschiedenen vektoriellen Komponenten, die noch dazu zeitlich variieren können, man denke nur an die erwähnten RF-Pulse. Vor allem aber sind die Blochgleichungen sehr praktisch, denn sie liefern quasi als Bewegungsgleichungen eine Vorhersage über die zeitliche Entwicklung der Magnetisierungskomponenten. Das lässt sich am bereits bekannten Beispiel eines statischen Magnetfelds B_0 in z -Richtung schön demonstrieren. Unter Berücksichtigung der Regeln für das Kreuzprodukt lauten die Blochgleichungen in diesem Fall:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_0) \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (-M_x B_0) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Durch Einsetzen kann man sich leicht davon überzeugen, dass der transversale Anteil der Magnetisierung mit der Kreisfrequenz $\vec{\omega} = \gamma \vec{B}$ um \vec{B}_0 rotiert, die Magnetisierung also insgesamt eine Präzession beschreibt. Dieses Verhalten ist ganz analog dem mechanischen Kreisel.

Auch die transversale und longitudinale Relaxation lassen sich durch die Blochgleichungen beschreiben. Dazu werden sie jeweils durch einen weiteren Term ergänzt, so dass die Gleichungen die folgende Form annehmen:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_z - M_z B_y) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (M_z B_x - M_x B_z) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (M_x B_y - M_y B_x) - \frac{M_z - M_{z,\infty}}{T_1}\end{aligned}\tag{2.17}$$

Ein historisch wichtiger Sonderfall ist die stationäre Lösung $d\vec{M}/dt = 0$ bei kontinuierlicher RF-Einstrahlung. Eine zeitlich konstante, messbare Magnetisierung ergibt sich nämlich trotz Relaxation, da die transversale Magnetisierung zwar mit der Zeit T_2 relaxiert, aber andererseits auch transversale Magnetisierung mit der Zeit T_1 zu longitudinaler Magnetisierung zurück relaxiert. Daraus entsteht durch die RF-Einstrahlung wiederum transversale Magnetisierung. Bei der bis in die 1960er Jahre gebräuchlichen *Continuous Wave*-NMR wurde diese Magnetisierung in Abhängigkeit vom statischen Magnetfeld gemessen [135].

Das Hahnecho

Heute geschieht die RF-Einstrahlung üblicherweise nicht mehr kontinuierlich, sondern in Form kurzer Pulse. Ein 90° -Puls etwa dreht die Magnetisierung in die x - y -Ebene. Diese nun transversale Magnetisierung lässt sich wie oben beschrieben messen. In der Praxis nimmt die so gemessene Magnetisierung allerdings sehr schnell ab. Der freie Zerfall der messbaren Magnetisierung (*Free Induction Decay*, *FID*) erfolgt häufig – und gerade in den hier verwendeten Spektrometern – so schnell, dass eine Messung kaum noch möglich ist. Eine Auswertung wäre jedoch auch gar nicht sinnvoll. Denn der Zerfall der Magnetisierung beruht in diesen Fällen nicht auf transversaler Relaxation, sondern auf räumlichen Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes im Bereich der Probe. Schon eine kleine Abweichung ΔB vom Magnetfeld B_0 sorgt bei einigen Millionen Umdrehungen pro Sekunde innerhalb kürzester Zeit dafür, dass nicht mehr alle Kernspins in Phase präzedieren, sondern dass es vielmehr zu einer zunehmenden Phasendifferenz $\Delta\varphi = \Delta\omega\tau = \gamma\Delta B\tau$ zwischen den Kernspins kommt, die die makroskopisch messbare Magnetisierung verschwinden lässt.

Die Zeitkonstante, die sich aus der Messung eines solchen FID-Signals bestimmen ließe, wird häufig als T_2^* bezeichnet. Geht man davon aus, dass sich auch der Zerfall der Magnetisierung aufgrund der Feldinhomogenität durch einen exponentiellen

2 Theoretische Grundlagen

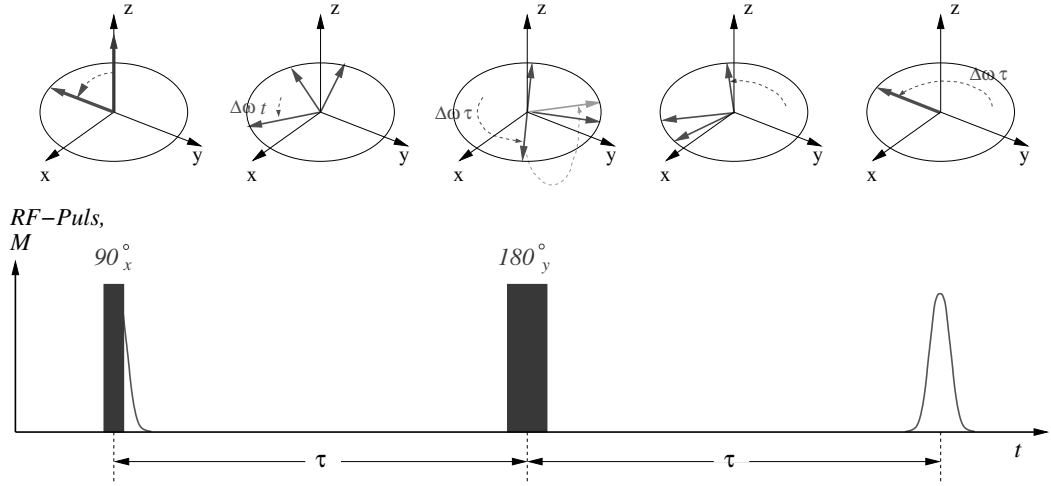


Abbildung 2.3: Im oberen Teil der Abbildung soll das Zustandekommen des Hahnechos verdeutlicht werden. Die eigentliche Präzession der Magnetisierung ist hierbei der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt, das entspricht einer Darstellung im mit der Larmorfrequenz ω_L rotierenden Koordinatensystem. Im ersten Teilbild wird die Magnetisierung durch einen 90° -Puls in $-y$ -Richtung gedreht. Das folgende Teilbild zeigt die Dephasierung der Magnetisierung aufgrund lokal unterschiedlicher Felder. Im mittleren Bild dreht ein weiterer Puls die Magnetisierung 180° um die y -Achse, das entspricht gerade einer Spiegelung an der y -Achse. Dadurch wird in der Folge eine kurzzeitige Rephasierung, das Hahnecho, bewirkt. Im unteren Teil ist die notwendige Pulsfolge aus einem 90° - und einem nach dem Zeitintervall τ folgenden 180° -Puls gezeigt. Das Echo entsteht im zeitlichen Abstand 2τ nach dem ersten Puls.

Zusammenhang beschreiben lässt, so addieren sich die entsprechenden Zerfallsraten:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2, \text{inhom.}}} \quad (2.18)$$

Sofern allerdings die Feldinhomogenität zeitlich konstant ist und die Kernspins ihren Ort beibehalten, ist die Dephasierung der Kernspins aufgrund der Inhomogenität prinzipiell reversibel, ganz im Gegensatz zur transversalen Relaxation. Erwin Louis Hahn gelang es 1950 erfolgreich zu demonstrieren, wie durch eine geeignete RF-Pulsfolge der Magnetisierungszerfall infolge der Feldinhomogenität kurzzeitig rückgängig gemacht werden kann [83]. Hahn beschreibt in seiner häufig zitierten Originalarbeit ein *Eight-Ball Echo*, das auf zwei identische 90° -Pulse folgt. Einfacher zu verstehen und in Abbildung 2.3 illustriert ist das Zustandekommen des nach Hahn benannten Hahnechos:

Ein 90° -Puls dreht dabei die ursprünglich in z -Richtung weisende Gleichgewichtsmagnetisierung in die x - y -Ebene. Es folgt die Dephasierung der einzelnen magnetischen Momente aufgrund unterschiedlicher lokaler Magnetfelder. Zu einem Zeitpunkt

τ nach dem ersten Puls wird dann ein 180° -Puls in x - oder y -Richtung eingestrahlt, der eine Spiegelung der magnetischen Momente an der entsprechenden Koordinatenachse bewirkt. Magnetische Momente, die im bisherigen Verlauf besonders stark dephasiert sind, gelangen durch diese Spiegelung nur wenig voran, wenig dephasierte Momente umgekehrt werden in der x - y -Ebene weit in ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung voraus gedreht. Durch die Beibehaltung ihrer unterschiedlichen Relativbewegungen sind die magnetischen Momente zum Zeitpunkt τ nach dem zweiten Puls wieder kurzzeitig in Phase und ihre Signale interferieren konstruktiv zu einem Echo der ursprünglichen transversalen Magnetisierung. Die Amplitude des Hahnechosignal wurde dabei gegenüber der Amplitude der ursprünglichen Magnetisierung infolge transversaler Relaxation um den Faktor $e^{-2\tau/T_2}$ reduziert. Durch eine Messung des Hahnechos in Abhängigkeit von der Zeit τ zwischen den zwei Pulsen lässt sich also die Zeitkonstante T_2 bestimmen.

Der Einfluss der Diffusion auf die Echoamplitude

Das gilt alles dann, wenn die Kernspins während der gesamten Zeitdauer 2τ des Experiments ihre Position nicht verändern, dementsprechend kontinuierlich dasselbe statische Magnetfeld erfahren und unverändert mit derselben Winkelgeschwindigkeit präzedieren. Was aber geschieht, wenn die Kernspins sich von ihrem Ort wegbewegen, wenn sie diffundieren? Kurz gesagt lassen sich die Kernspins, deren Präzessionsbewegung sich in der Zwischenzeit verändert hat, zum Zeitpunkt 2τ nicht mehr zu einem Echo refokussieren. Das Echosignal verringert sich.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist es, die Diffusion von Wassermolekülen zu messen. Dementsprechend wäre es hilfreich, aus der Echoabschwächung auf die Diffusion der Kernspins schließen zu können. Genau dies ist möglich, wenn die Inhomogenität des Magnetfelds bekannt ist. Im Experiment wird dafür das Magnetfeld in z -Richtung gezielt so eingestellt, dass es sich auf der kleinen Distanz des Probendurchmessers mittels der linearen Beziehung $B(z) = B_0 + gz$ beschreiben lässt. Dabei ist $g = \partial|\vec{B}|/\partial z$ der Magnetfeldgradient in z -Richtung, in der die Diffusion gemessen werden soll.

Unter diesen idealen Bedingungen und unter Vernachlässigung der Relaxation lässt sich der zeitliche Verlauf eines magnetischen Moments μ_\perp in einem mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma B_0$ in der transversalen Ebene rotierenden Koordinatensystem nach dem ersten Puls eines Hahnechos wie folgt beschreiben:

$$\mu_\perp(z, t) = \mu_{\perp 0} \cos(\omega t) = \mu_{\perp 0} \cos(\gamma g z t) \quad \text{für} \quad 0 < t \leq \tau \quad (2.19)$$

Und nach dem zweiten, dem 180° -Puls des Hahnechos nimmt das magnetische Moment in Abwesenheit von Diffusion bis zum Echo bei 2τ den Verlauf

$$\mu_\perp(z, t) = \mu_{\perp 0} \cos[\gamma g z (t - 2\tau)] \quad \text{für} \quad \tau < t \leq 2\tau. \quad (2.20)$$

2 Theoretische Grundlagen

An dieser Stelle sei vorausgesetzt, dass die Translationsbewegung der Kernspins in z -Richtung des Magnetfelds einer normalen Diffusion entspricht. Dann gilt für die zeitliche Entwicklung der magnetischen Momente unter Einfluss der Diffusion das Zweite Ficksche Gesetz (Gl. 1.7):

$$\frac{\partial \mu_{\perp}(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \mu_{\perp}}{\partial z^2} \quad (2.21)$$

Setzt man nun die Ausdrücke für die magnetischen Momente (Gl. 2.19 und 2.20) vor und nach dem 180° -Puls in die rechte Seite dieser Diffusionsgleichung ein, so erhält man die folgenden einfachen Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial \mu_{\perp}(z, t)}{\partial t} = -D\gamma^2 g^2 t^2 \mu_{\perp}(z, t) \quad \text{für } 0 < t \leq \tau \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial \mu_{\perp}(z, t)}{\partial t} = -D\gamma^2 g^2 (t - 2\tau)^2 \mu_{\perp}(z, t) \quad \text{für } \tau < t \leq 2\tau \quad (2.23)$$

Eine Lösung durch Trennung der Variablen und Integration führt für beide Zeitabschnitte vor und nach dem 180° -Puls zum selben Dämpfungsfaktor $e^{-1/3 D\gamma^2 g^2 \tau^3}$. Insgesamt gilt somit für das magnetische Moment zum Zeitpunkt des Echos bei 2τ unter dem Einfluss der Diffusion aber bei Vernachlässigung der Relaxation der Zusammenhang:

$$\mu_{\perp}(z, 2\tau) = \mu_{\perp 0} e^{-\frac{2}{3} D\gamma^2 g^2 \tau^3} \quad (2.24)$$

Die Gleichung enthält keine Ortsabhängigkeit, folglich erhält man für die gesamte transversale Magnetisierung als Summe der magnetischen Momente und diesmal unter Berücksichtigung der Relaxation beim Hahnecho die Formel

$$M_{\perp}(2\tau) = M_{\perp 0} e^{-\frac{2}{3} D\gamma^2 g^2 \tau^3} e^{-\frac{2\tau}{T_2}}. \quad (2.25)$$

Sofern also der Magnetfeldgradient und die Relaxation bekannt sind und letztere nicht zu stark ist, lässt sich bereits aus einer einfachen Messung des Hahnechos in Abhängigkeit von der Zeitdauer τ zwischen den beiden RF-Pulsen der Diffusionskoeffizient bestimmen.

Um den Einfluss der Diffusion auf die Entwicklung der Magnetisierung im allgemeinen Fall zu beschreiben, lassen sich die Blochgleichungen um einen Term aus der Diffusionsgleichung ergänzen. Man erhält die Bloch-Torrey-Gleichung [207]:⁶

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} + \begin{pmatrix} -M_x/T_2 \\ -M_y/T_2 \\ -(M_z - M_{z, \infty})/T_1 \end{pmatrix} + \nabla \mathcal{D} \nabla \vec{M}. \quad (2.26)$$

⁶Falls der Diffusionstensor \mathcal{D} nicht richtungs- und ortsabhängig ist, vereinfacht sich der letzte Term zu $D\Delta \vec{M}$. Damit wird die Verwandtschaft zu Gleichung 2.21 deutlich.

Das Stimulierte Echo

In der Praxis ist T_2 – zumal im Festkörper – sehr kurz, der letzte Faktor in der Gleichung 2.25 damit sehr klein und der Einfluss nicht allzu großer Diffusion auf die Echoabschwächung kaum messbar. Die Hahnechopulsfolge erweist sich hier oft als ungeeignet für Diffusionsmessungen. Transversale Relaxation findet aber nur statt, solange die Magnetisierung in der x - y -Ebene präzediert. Die naheliegende Lösung besteht nun darin, die Magnetisierung durch geeignete Pulse für eine gewissen Zeitdauer t_m wieder in longitudinale Richtung und erst abschließend zurück in die transversale Ebene zu drehen. Während des häufig als »Mischzeit« bezeichneten Zeitintervalls t_m findet Diffusion, aber keine transversale Relaxation statt. Das Experiment wird in dieser Form empfindlicher auf Diffusion. Die longitudinale Relaxation, die hingegen während der Mischzeit t_m zu berücksichtigen ist, ist regelmäßig geringer als die transversale Relaxation. Man gewinnt also Zeit für eine Diffusionsmessung.

Die notwendige Pulsfolge wurde bereits von Hahn vorgeschlagen und besteht aus drei 90° -Pulsen [83]: Der erste Puls dreht die Magnetisierung wie beim Hahnecho in die x - y -Ebene, die magnetischen Momente beginnen je nach lokalem Feld zu präzedieren und dephasieren; ein zweiter Puls dreht einen Teil der Magnetisierung nach der Zeit τ zurück in z -Richtung, wo sie der longitudinalen Relaxation unterworfen ist; schließlich dreht ein letzter, mit dem zweiten Puls identischer 90° -Puls die verbleibende Magnetisierung nach dem Zeitintervall t_m zurück in die x - y -Ebene, wo wiederum nach einer Zeit τ das Stimulierte Echo entsteht (Abb. 2.4).

Das Stimulierte Echo ist das wichtigste Werkzeug für Diffusionsmessungen mittels der Feldgradienten-NMR. Es fand für die vorliegende Arbeit in diversen Varianten Anwendung. So lassen sich prinzipiell die beiden Zeitintervalle τ und t_m variieren, um bei bekanntem konstanten Feldgradienten die Diffusivität zu messen. Dabei gilt es aber zu beachten, dass durch die Wahl der Zeitdauer τ gleichzeitig auch die Längenskala festgelegt wird, auf der das Experiment die Diffusion bestimmt. Das kann von Vor- und Nachteil sein. Eine Einschränkung gegenüber dem Hahnecho ergibt sich aus der prinzipiell halbierten Echoamplitude: Da nach dem ersten Puls die magnetischen Momente dephasieren, vermag der zweite Puls im Mittel nur noch die Hälfte der Magnetisierung in z -Richtung zu drehen, nämlich diejenige transversale Komponente, die zum Zeitpunkt τ gerade senkrecht zum gewählten Puls steht. Der restliche Anteil relaxiert vollständig und wird durch den dritten Puls nicht mehr refokussiert.

Die Gleichung für die Amplitude des Stimulierten Echos unter dem Einfluss von normaler Diffusion ähnelt der für das Hahnecho (Gleichung 2.25). Beim Stimulierten Echo wird die Zeitdauer, während der eine Dephasierung durch Diffusion erfolgt, um die Mischzeit t_m erweitert. Weiterhin sind ein Term für die longitudinale Relaxation

2 Theoretische Grundlagen

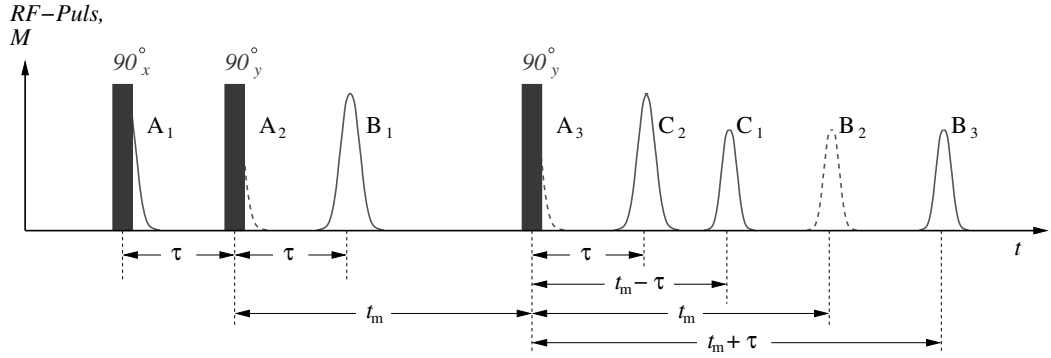


Abbildung 2.4: Die Abbildung zeigt die Dreipulsfolge zur Erzeugung des Stimulierten Echos und die messbare Magnetisierung. Dabei wird ein dritter, mit dem zweiten identischer Puls im zeitlichen Abstand t_m nach letzterem eingestrahlt. Häufig wird nur das eigentliche Stimulierte Echo (C_2) betrachtet, tatsächlich entstehen aber bis zu vier weitere Echos. Diese Echos wurden bereits von Hahn vorhergesagt, erfolgreich experimentell nachgewiesen und eindrucksvoll dokumentiert [83]. Die obige Abbildung und Nomenklatur lehnt sich an die Darstellung von Rainer Kimmich an [122]: Mit dem Buchstaben A sind die Signale unmittelbar nach dem jeweiligen 90° -Puls bezeichnet, die mit dem Buchstaben B bezeichneten Echos sind primäre Echos aufgrund eines zweiten Pulses und der Buchstabe C steht für Echos aufgrund der Dreipulsfolge. A_1 ist also der Freie Induktionszerfall (FID) nach dem ersten 90° -Puls. Die Signale A_2 und A_3 sind ebenfalls FIDs, allerdings nur aufgrund des in der Zwischenzeit τ longitudinal relaxierten Anteils oder infolge nicht idealer 90° -Pulse. Das betrifft auch das Signal B_2 als primäres Echo von A_2 . B_1 und B_3 sind primäre Echos von A_1 infolge des zweiten bzw. dritten Pulses. C_1 ist das sekundäre Echo des primären Echos B_1 aufgrund des dritten Pulses.

während der Mischzeit und der besagte Faktor $\frac{1}{2}$ zu beachten:⁷

$$M(\tau, t_m) = \frac{M_0}{2} e^{-D\gamma^2 g^2 \tau^2 (t_m + \frac{2}{3}\tau)} e^{-\frac{2\tau}{T_2}} e^{-\frac{t_m}{T_1}} \quad (2.27)$$

Auf das Stimulierte Echo wird noch einmal in Kapitel 2.2.3 eingegangen werden. Dort findet sich der Diffusionsterm ausführlicher begründet. Hier sei jedoch noch darauf verwiesen, dass die Dreipulsfolge, die zur Erzeugung des Stimulierten Echos Verwendung findet, insgesamt bis zu fünf verschiedene Magnetisierungsechos erzeugt. Die Abbildung 2.4 zeigt die Position dieser Echos an, die bei der Messung des Stimulierten Echos unter Umständen zu Komplikationen führen können, etwa wenn durch die Wahl von τ und t_m andere Echos mit dem Stimulierten Echo zusammenfallen oder wenn andere Echos in den Bereich fallen, der im Zeitsignal für die Aufzeichnung der Nulllinie vorgesehen war.

⁷Eine Herleitung des Zusammenhangs in allgemeinerer Form, die auch die Echoabschwächung beim Einsatz gepulster Gradienten umfasst, findet sich zum Beispiel in den Aufsätzen von John E. Tanner [203] und Burkhard Geil [71].

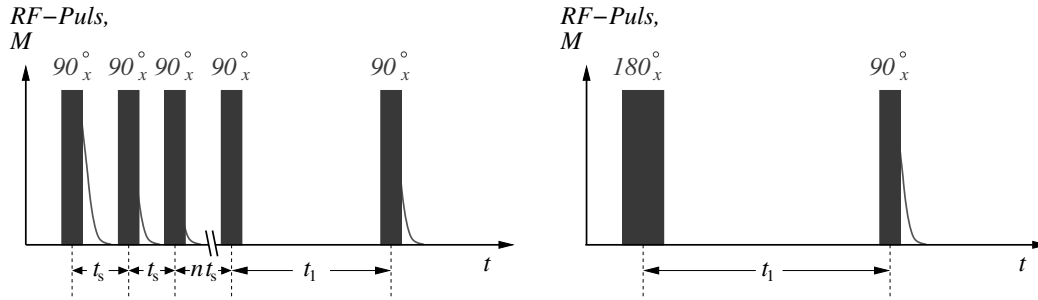


Abbildung 2.5: Links ist die *Saturation Recovery*- und rechts die *Inversion Recovery*-Pulsfolge dargestellt. Bei ersterer wird eine größere Folge identischer 90° -Pulse eingestrahlt. Ihr veränderlicher zeitlicher Abstand t_s sollte größer als T_2 und kleiner als T_1 sein. Das bewirkt eine Vernichtung der longitudinalen und Gleichverteilung der transversalen Magnetisierung in der x - y -Ebene. Nach dieser Pulsfolge ist also im Idealfall keine Magnetisierung messbar. Die longitudinale Relaxation während des Zeitintervalls t_1 lässt Magnetisierung in z -Richtung entstehen, die sich durch einen abschließenden 90° -Puls in messbare transversale Magnetisierung verwandeln lässt. Bei der *Inversion Recovery*-Pulsfolge wird die Magnetisierung eingangs um 180° in $-z$ -Richtung gedreht. Während des anschließenden Intervalls t_1 relaxiert die Magnetisierung zurück in den Gleichgewichtszustand. Der relaxierte Anteil lässt sich wiederum durch einen 90° -Puls messen. Alternativ kann bei beiden Pulsfolgen anstelle des letzten 90° -Pulses eine Hahnechopulsfolge stehen. Das ist insbesondere in stark inhomogenen Feldern mit kurzem FID sinnvoll.

Pulsfolgen zur Messung der longitudinalen Relaxation

Um die Diffusion aus der Messung des Stimulierten Echos zu bestimmen, ist es unumgänglich, die longitudinale Relaxationszeit T_1 zu kennen, da sonst die Beiträge des ersten und dritten Terms für die Echoabschwächung in Gleichung 2.27 nicht zu unterscheiden wären. Wie aber lässt sich die longitudinale Relaxation bestimmen, wenn doch longitudinale Magnetisierung nicht ohne weiteres messbar ist?

Sofern Diffusion keine Rolle spielt, wäre es natürlich möglich, das Stimulierte Echo selbst zu verwenden, da die Magnetisierung zwischen zweitem und drittem Puls in diesem Fall nur durch longitudinale Relaxation vermindert würde. So wird es bereits von Hahn in seinem Artikel vorgeschlagen [83]. Bei der Verwendung gepulster Feldgradienten lassen sich diese ausschalten. Ohne wirksamen Gradienten wird aber der zweite Term in 2.27 gleich null und in der Tat lässt sich so T_1 bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde überwiegend im statischen Feldgradienten gemessen, der sich nicht für eine Messung abschalten lässt. Hier bieten sich zwei Pulsfolgen an, die auch sonst zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit Verwendung finden. Beide sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

Bei der *Saturation Recovery*-Pulsfolge wird die Magnetisierung anfangs vollständig in die x - y -Ebene gedreht und dort gleichmäßig verteilt, so dass kein Induktionssignal gemessen wird. Das gelingt durch eine Abfolge von 90° -Sättigungspulsen. Sie erfolgen

in wechselnden zeitlichen Abständen, aber jedenfalls so, dass die Abstände zwischen den Pulsen möglichst größer als T_2 und unbedingt kleiner als T_1 sind. Dadurch dephasieren die magnetischen Momente zwar in der x - y -Ebene, sie relaxieren jedoch kaum zurück in z -Richtung beziehungsweise werden von dort durch einen folgenden Sättigungspuls wieder in die transversale Ebene gedreht. Die Voraussetzung $T_2 < t_s < T_1$ bedingt, dass sich die Sättigungspulsfolge nicht für Flüssigkeiten oder andere Stoffe eignet, bei denen T_1 von derselben Größenordnung wie T_2 ist. Nach dem letzten Sättigungspuls beginnt die Wartezeit t_1 , während der die Magnetisierung zurück in den Gleichgewichtszustand relaxiert. Um die sich wieder aufbauende Magnetisierung in z -Richtung messen zu können, wird abschließend ein 90° -Puls oder alternativ – und insbesondere im statischen Gradienten – eine Hahnechopulsfolge eingesetzt.

Die *Inversion Recovery*-Pulsfolge besteht aus einem 180° - und einem 90° -Puls beziehungsweise aus einem 180° -Puls mit abschließender Hahnechopulsfolge. Ersterer dreht die Magnetisierung in $-z$ -Richtung. Die longitudinale Relaxation bewirkt, dass die Magnetisierung in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Zur Messung des relaxierten Anteils dient der 90° -Puls oder eben ein Hahnecho. Der Verlauf der gemessenen Magnetisierung lässt sich durch den Zusammenhang

$$M_z(t) = M_{z\infty} (1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.28)$$

beschreiben. Ein Nachteil der *Inversion Recovery*-Pulsfolge besteht darin, dass bei einer Wiederholung der Messung zwischen zwei Experimenten eine hinreichend lange Wartezeit eingehalten werden muss, um sicherzustellen, dass alle Magnetisierung zurück in z -Richtung relaxiert ist und somit gleiche Ausgangsvoraussetzungen geschaffen sind. Diese Einschränkung entfällt bei der *Saturation Recovery*-Pulsfolge, da dort die Sättigungspulsfolge zu Beginn für einen definierten Ausgangszustand sorgt. Es werden somit höhere Wiederholfrequenzen und dadurch in gleicher Messzeit genauere Messungen ermöglicht.

2.1.3 Kernspins im Magnetfeld – quantenmechanisch

Um einen wesentlichen Teil dieser Arbeit, nämlich die in Kapitel 4 behandelten Diffusionsmessungen, theoretisch zu erklären, genügt die bisher vorgenommene semiklassische Beschreibung der Kernspinresonanz.⁸ Sie besitzt Gültigkeit für voneinander unabhängige Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne. In der Deuteronen-NMR, deren Messergebnisse im Kapitel 5 vorgestellt werden, nutzt man hingegen Spin-1-Kerne. Möchte man diese Messungen besser verstehen, kommt man um eine quantenmechanische Beschreibung nicht umhin.⁹

⁸Darstellungen zur Methode der Feldgradienten-NMR verzichten deshalb in der Regel auf eine quantenmechanische Beschreibung. So schreiben Jörg Kärgner und Douglas M. Ruthven [109, S. 168]: »In order to understand the principles of NMR self-diffusion measurements a detailed quantum mechanical description is not necessary.«

⁹Meine Darstellung wird sich von nun am Buch von Schmidt-Rohr und Spiess [183] sowie an den Dissertationen meiner Kollegen orientieren [142, 213].

Die Schrödingergleichung

In der Quantenmechanik beschreibt der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ mit der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ den Zustand eines Systems [154]. Betrachtet man einen Atomkern, müsste dieser Zustandsvektor eigentlich Informationen über die Orte, Geschwindigkeiten und Spinzustände nicht nur des jeweiligen Kerns, sondern auch aller ihn umgebenden Kerne und Elektronen enthalten. Eine solche Beschreibung ist jedoch praktisch nicht zu realisieren. Stattdessen betrachtet man tatsächlich nur den Zustandsvektor für einen Kernspins und setzt damit voraus, dass dieser Kernspin von der schnellen Bewegung der ihn umgebenden Elektronen nur ein mittleres Feld erfährt und dass weiterhin die Energie des Kernspins zu gering ist, um seinerseits die Bewegung der Elektronen zu beeinflussen [135].

Der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ ergibt sich in der Quantenmechanik als Lösung der Schrödingergleichung. Um die Bewegung eines Kernspins vorherzusagen, gilt es also, die zeitabhängige Schrödingergleichung zu lösen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.29)$$

Der erste Schritt dazu besteht darin, den Hamiltonoperator \hat{H} für den Kernspin zusammenzustellen. Er enthält Angaben über alle energetischen Wechselwirkungen mit dem Kernspin. Aufgrund der elektrischen Ladungsverteilung innerhalb des Atomkerns ist das kein ganz leichtes Unterfangen.

Elektrische und magnetische Wechselwirkungen

Atomkerne sind im Allgemeinen keine sphärischen Objekte. Die ausgedehnte Ladungsverteilung eines Kerns lässt sich im Fernfeld, von außerhalb des Kerns, durch eine Multipolentwicklung darstellen. Das elektrische Potential φ ergibt sich dann als Summe aus einem Monopolterm φ_M , einem Dipolterm φ_D , einem Quadrupolterm φ_Q und so weiter [153]:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_M(\vec{r}) + \varphi_D(\vec{r}) + \varphi_Q(\vec{r}) + \dots \quad (2.30)$$

Während der bekannte Monopolterm neben dem Abstand und Konstanten nur die Ladung als skalare Größe enthält, taucht in der Beschreibung des mit $1/r^2$ abfallenden Dipolterms mit dem Dipolmoment eine vektorielle Größe auf. Der Quadrupolterm fällt mit $1/r^3$ noch rascher nach außen hin ab und enthält den Quadrupoltensor Q , eine 3×3 -Matrix.

Der Monopolterm ist zwar als Repräsentant der elektrostatischen Wechselwirkung entscheidend für die Struktur von Atomen und Molekülen, spielt aber zumindest direkt für die zeitliche Entwicklung des Kernspins keine Rolle. Denn dafür sind nicht die Kräfte entscheidend, die den Kern auf seiner Position behalten oder ihn

gegebenenfalls zu einer Translationsbewegung veranlassen, sondern Wechselwirkungen, die die Orientierung des Kernspins beeinflussen. Der Gradient eines äußeren Potentials – also ein elektrisches Feld – wäre in der Lage, mit dem Dipolmoment eines Kerns entsprechend in Wechselwirkung zu treten. Allein Atomkerne besitzen nach heutigem Kenntnisstand kein elektrisches Dipolmoment, oder wo – wie im Fall des Neutrons – ein solches vermutet wird, ist der experimentelle Nachweis bis heute nicht gelungen [215].

Damit gilt aber, dass für alle Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne sämtliche elektrischen Wechselwirkungen ohne Einfluss bleiben. Denn der Kernspin und das maximal mögliche Multipolmoment sind miteinander verknüpft: Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne besitzen maximal ein Dipolmoment, Spin-1-Kerne maximal ein Quadrupolmoment und so weiter. Dass alle höheren statischen Multipolmomente verschwinden, folgt aus dem Wigner-Eckart-Theorem [135, 183]. Wie jedoch ist ein Quadrupolmoment ohne begleitendes Dipolmoment möglich? Die Abbildung 2.6 soll verdeutlichen, wie die in diesem Fall prolate Form des Atomkerns dazu führt, dass sich die Ladungsverteilung nur durch ein elektrisches Monopol- und ein Quadrupolmoment beschreiben lässt.

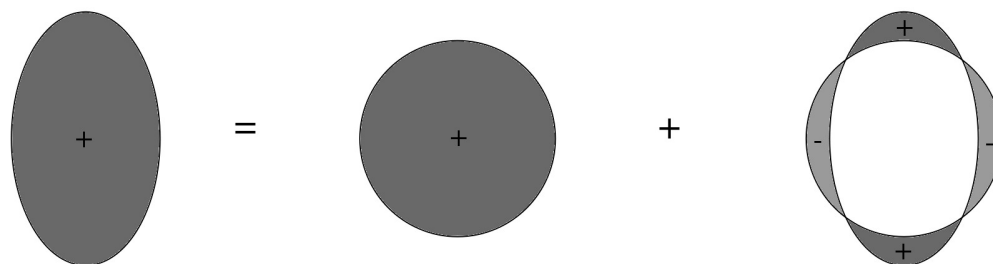


Abbildung 2.6: Der Atomkern im linken Bild besitzt eine prolate Form. Eine entsprechende Ladungsverteilung lässt sich durch eine sphärische Ladungsverteilung (Monopol) überlagert von einer quadrupolaren Ladungsverteilung (positive Teilladungen an den Polen und negative Teilladungen in einem Gürtel um den Äquator) darstellen [215]. Ein elektrisches Dipolmoment besitzt dieser Atomkern nicht. Kerne mit einem Quadrupolmoment $eQ > 0$ besitzen eine solche prolate Form bezüglich ihrer Spinachse, Kerne mit $eQ < 0$ lassen sich durch eine oblate Ladungsverteilung darstellen.

Deuteronen als Spin-1-Kerne besitzen dementsprechend ein elektrisches Quadrupolmoment Q . Sie wechselwirken also mit dem Gradienten des Gradienten des elektrischen Potentials, das entspricht gerade dem elektrischen Feldgradienten. Die später folgende Beschreibung dieser elektrischen Quadrupolwechselwirkung der Deuteronen ist nicht einfach. Aber sie ist lohnenswert, da die Quadrupolwechselwirkung die Messung der Orientierung ausgezeichneter Achsen eines Moleküls, in unserem Fall der O–D-Bindungsachse, ermöglicht.

Hamiltonoperator und Zeemanwechselwirkung

Während von den denkbaren elektrischen Wechselwirkungen also nur die Quadrupolwechselwirkung den Kernspin der Deuteronen beeinflusst, betrifft die magnetische Dipolwechselwirkung sowohl die Protonen- wie die Deuteronenkernspins. Die quantenmechanische Beschreibung hierfür ähnelt formal der bereits vorgestellten semiklassischen Betrachtung. Der Hamiltonoperator für die magnetische Wechselwirkung entspricht dem Term für die Energie eines magnetischen Dipols im Magnetfeld (Gleichung 2.9):

$$\hat{H}_{\text{magn.}} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \quad (2.31)$$

Es gilt jedoch zu beachten, dass das magnetische Dipolmoment $\hat{\vec{\mu}}$ nun die Eigenschaften eines quantenmechanischen Operators besitzt. Das magnetische Dipolmoment ist wie in Gleichung 2.8 mit dem Kernspin verknüpft, wobei auch dieser nicht mehr allein Vektoreigenschaften, sondern darüber hinaus die Eigenschaften eines quantenmechanischen Drehimpulsoperators zeigt:

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{\vec{I}} \quad (2.32)$$

Um das prinzipielle Vorgehen an einem einfachen Beispiel zu verdeutlichen, sei auch hier wieder angenommen, dass das Magnetfeld \vec{B}_0 von außen an die Probe angelegt sei und statisch in z -Richtung weise. Der Hamiltonoperator nimmt damit diese Form an:

$$\hat{H}_Z = -\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (2.33)$$

Da er zeitlich konstant ist, wird die zeitabhängige Schrödingergleichung zu einer einfach lösbaren Differentialgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = -\gamma B_0 \hat{I}_z |\psi(t)\rangle \quad (2.34)$$

Sie liefert für die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors:

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\frac{\gamma B_0 \hat{I}_z}{\hbar} t} |\psi_0\rangle \quad (2.35)$$

Die Eigenwerte des Operators \hat{I}_z liegen allgemein zwischen $-i\hbar$ und $i\hbar$. Konkret ergeben sich als mögliche Eigenwerte für Protonen $-\frac{1}{2}\hbar$ und $\frac{1}{2}\hbar$ und für Deuteronen $-\hbar$, 0 und \hbar . Unabhängig von der Quantenzahl ist die Differenz zwischen zwei möglichen Energieniveaus E_m , wie sie sich aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_Z |\psi\rangle = -\gamma B_0 \hat{I}_z |\psi\rangle = E_m |\psi\rangle \quad (2.36)$$

ergeben, damit immer $\Delta E = \gamma\hbar B_0$. Wie in der semiklassischen Behandlung beschreibt hier die Gleichung 2.35 eine Präzession der Kernspins mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma B_0$.

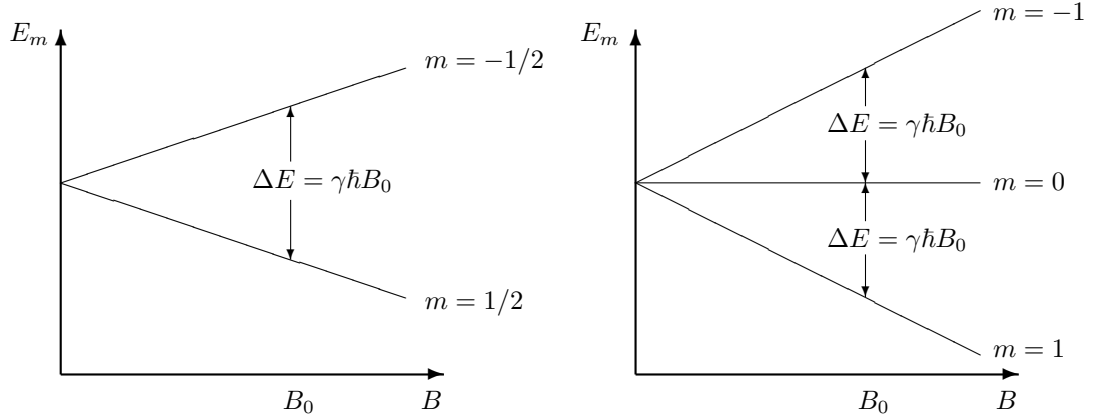


Abbildung 2.7: Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus eines Spinsystems in einem statischen äußeren Feld B , links für Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne, rechts für Spin-1-Kerne. Die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus ist stets $\Delta E = \gamma \hbar B_0$.

Die Wechselwirkung von Kernspins mit einem konstanten äußeren Magnetfeld wird Zeeman-Wechselwirkung genannt. Der zugehörige Hamiltonoperator ist der Zeeman-Operator \hat{H}_z . Das Magnetfeld, das mit den Kernspins gemäß Gleichung 2.31 wechselwirkt, kann jedoch auch aus weiteren Quellen stammen.

Weitere Wechselwirkungen und Gesamthamiltonoperator

In der gepulsten Kernspinresonanz ist hier zuerst das magnetische Wechselfeld $\vec{B}_{RF}(t) = \vec{B}_{RF0} \cos(\omega_{RF}t + \phi)$ der RF-Einstrahlung zu nennen. Es hat sich als hilfreich erwiesen, dieses Magnetfeld durch zwei gegenläufig in der x - y -Ebene rotierende Komponenten zu beschreiben, dergestalt dass eine Komponente gerade mit dem magnetischen Moment des Kernspins präzediert und eine weitere Komponente sich in Gegenrichtung dreht. Letztere hat normalerweise annähernd keinen Einfluss auf die Bewegung der Kernspins, so dass der Hamiltonoperator \hat{H}_{RF} während der Dauer eines RF-Pulses in der Form

$$\hat{H}_{RF} \approx -\frac{1}{2} \gamma B_{RF} \left[\cos(\omega_{RF}t + \phi) \hat{I}_x + \sin(\omega_{RF}t + \phi) \hat{I}_y \right] \quad (2.37)$$

geschrieben werden kann [135]. Die Größe $|\frac{1}{2}\gamma B_{RF}|$ gibt an, wie stark ein Kernspin durch einen Hochfrequenzpuls beeinflusst wird. Es handelt sich um die Nutationsfrequenz ω_{Nutt} , mit der ein Kernspin während der Dauer des Pulses um die Achse gedreht wird, in deren Richtung die Einstrahlung erfolgt.

Neben dem externen statischen Magnetfeld und dem Feld der RF-Pulse, sind im Prinzip auch die Beiträge von lokalen Feldern innerhalb der Probe zu beachten. Ein solches lokales Magnetfeld kann zum Beispiel durch die Elektronen des Moleküls verursacht werden, dessen Bestandteil der Kernspin ist. Dabei handelt es sich um

induzierte Magnetfelder, die dadurch zustande kommen, dass das statische äußere Feld mit den Elektronen wechselwirkt. Aufgrund der chemischen Struktur weichen die induzierten lokalen Magnetfelder an unterschiedlichen Positionen innerhalb eines Moleküls voneinander ab. Die Auswirkung dieser voneinander differierenden Felder auf bestimmte Kernspins in einer Probe wird als Chemische Verschiebung (*Chemical Shift*) bezeichnet. Der Begriff rührt daher, dass im hochaufgelösten Frequenzspektrum die Resonanzlinien für die Kernspins je nach lokalem Magnetfeld und damit je nach chemischer Umgebung von der Linie bei $\omega = \gamma B_0$ verschoben sind. Diese Wechselwirkung mit den Kernspins wird durch den Hamiltonoperator \hat{H}_{CS} beschrieben. Auf ihr beruht der verbreitete Einsatz von Kernspinresonanzmethoden auf dem Gebiet der chemischen Strukturaufklärung.

Kernspins wechselwirken weiterhin mit anderen benachbarten Kernspins, so wie auch zwei benachbarte Stabmagnete sich gegenseitig beeinflussen. Betrachtet man ein Paar aus zwei isolierten magnetischen Dipolmomenten $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ mit dem Verbindungsvektor \vec{r} , so gilt für das Feld, welches das erste Dipolmoment am Ort des zweiten erzeugt:

$$\vec{B}_1 = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_1}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})}{r^5} \vec{r} \right) \quad (2.38)$$

Damit erhält man den folgenden Hamiltonoperator für die Wechselwirkung zweier benachbarter Spins I_1 und I_2 :

$$\hat{H}_{DD} = -\hat{\mu}_2 \cdot \vec{B}_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} \left(\hat{I}_1 \hat{I}_2 - \frac{3(\hat{I}_1 \vec{r})(\hat{I}_2 \vec{r})}{r^2} \right) \quad (2.39)$$

Die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist demnach von der Orientierung der beiden Spins relativ zueinander und zum Verbindungsvektor sowie sehr stark vom gegenseitigen Abstand abhängig. In einer realen Probe muss über alle möglichen Paare von Spins summiert werden, um den vollständigen Hamiltonoperator zu erhalten.¹⁰ Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist also im Unterschied zur chemischen Verschiebung eine Zweiteilchenwechselwirkung. Sie ist maßgeblich für die Relaxation der gemessenen Magnetisierung verantwortlich. In Flüssigkeiten führt die schnelle Bewegung der Kerne dazu, dass sich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in erster Näherung herausmittelt (*Motional Narrowing*). Die starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung in kristallinen Festkörpern führt dort dagegen zu einer schnellen transversalen Relaxation.

Neben der soeben vorgestellten direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist es auch möglich, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Kernspins durch die Elektronen im selben Molekül vermittelt wird. Dabei tritt zuerst ein Kernspins mit den Elektronen

¹⁰Der vollständige Hamiltonoperator findet sich beispielsweise bei Levitt. Dort sind auch Näherungen für den Fall eines starken äußeren Feldes angegeben, wobei dann zwischen Systemen aus gleichartigen Spins (homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung) und verschiedenartigen Kernspins (heteronuklearer Fall) unterschieden werden muss [135, S. 203ff.].

in eine magnetische Hyperfeinwechselwirkung. Ein weiterer Kernspin findet je nach Konfiguration von Kern- und Elektronenspins energetisch unterschiedliche Zustände vor.¹¹ Diese indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird auch als J-Kopplung oder skalare Kopplung bezeichnet und durch den Hamiltonoperator \hat{H}_J beschrieben.

Alle diese Wechselwirkungen tragen zu Gesamtwechselwirkung bei, der ein Kernspin unterliegt. Der insgesamt wirksame Hamiltonoperator setzt sich aus der Summe der genannten und hier in etwa ihrer Stärke nach aufgezählten Operatoren zusammen:

$$\hat{H}_{\text{Gesamt}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_J \quad (2.40)$$

Die Chemische Verschiebung sowie die indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkung spielen für die Erklärung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden keine Rolle. Das gilt ferner auch für weitere Wechselwirkungen, die aufgrund ihrer geringen Stärke im obigen Gesamthamiltonoperator nicht aufgezählt wurden. Der dort verbleibende Term \hat{H}_Q steht für den Hamiltonoperator der elektrischen Quadrupolwechselwirkung, den es im Folgenden näher zu untersuchen gilt.

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung

Deuteronen mit ihrem Spin-1-Kern besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment Q und unterliegen somit der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feldgradiententensor \mathcal{V} . Diese Wechselwirkung wird durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \hat{I} \mathcal{V} \hat{I} \quad (2.41)$$

beschrieben [183].

Nun ist die Quadrupolwechselwirkung für Deuteronen zwar groß gegenüber den nachfolgenden Termen des Gesamthamiltonoperators, aber in den typischen statischen Magnetfeldern von einigen Tesla klein gegenüber der dominierenden Zeemanwechselwirkung. Deren Energieniveaus werden im Ergebnis nur geringfügig verschoben werden. Daher genügt es, in einer vereinfachten Beschreibung im Rahmen der Störungstheorie nur diejenigen Teile des Hamiltonoperators zu betrachten, die diagonal in der Basis der Eigenfunktionen von \hat{I}_z sind. Das sind gerade die Teile von \hat{H}_Q , die mit \hat{I}_z kommutieren. Es verbleibt als vereinfachter Hamiltonoperator

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \mathcal{V}_{zz} \frac{1}{2} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right). \quad (2.42)$$

Es ist für die folgenden Überlegungen günstig, diese Gleichung in das Hauptachsensystem (HAS) des Feldgradiententensors zu transformieren [213]. Denn dadurch wird der

¹¹Eine detailliertere Beschreibung dieser, der übrigen genannten und weiterer hier ungenannter Wechselwirkungen findet sich im Kapitel 7 des Buchs von Levitt [135], der an einigen Stellen seinerseits weiter auf das Buch von Slichter verweist [190].

Tensor diagonal und seine Hauptwerte entsprechen gerade den Diagonalelementen:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQeq}{2I(2I-1)} \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\varphi)) (3 \hat{I}_z^2 - I(I+1)) \quad (2.43)$$

Dem Hauptwert \mathcal{V}_{zz} entspricht hier der Ausdruck eq , der für die Stärke des Feldgradienten steht. Durch die Polarwinkel θ und φ wird die Orientierung des statischen Magnetfelds bezüglich der Hauptachse des Feldgradiententensors angegeben. Und mit η ist in der Gleichung der Asymmetrieparameter bezeichnet, der wie folgt definiert ist:

$$\eta = \frac{\mathcal{V}_{yy}^{\text{HAS}} - \mathcal{V}_{xx}^{\text{HAS}}}{\mathcal{V}_{zz}^{\text{HAS}}} \quad (2.44)$$

Im Wassermolekül kann die Verteilung der Elektronen bezüglich der O–D-Bindungsachse jedoch als weitgehend rotationssymmetrisch angenommen werden. Demnach wäre der Asymmetrieparameter gleich null und die Hauptachse des Feldgradiententensors fiel gerade mit der O–D-Bindungsachse zusammen. Der im weiter vereinfachten Hamiltonoperator allein verbleibende Winkel θ gibt in solchen Fällen gerade die Orientierung der O–D-Bindung relativ zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 an!

Mittels der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ergeben sich durch einen Hamiltonoperator mit Zeeman- und Quadrupolanteilen die folgenden Energieeigenwerte:

$$E_m = E_{Zm} + E_{Qm} = -\gamma B_0 m + \frac{e^2 q Q}{8i(2i-1)} (3 \cos^2 \theta - 1) (3m^2 - i(i+1)) \quad (2.45)$$

Für einen isolierten Kernspin mit $i = 1$ sind diese Energieniveaus in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Die zuvor äquidistanten Niveaus werden unter Einfluss der Quadrupolwechselwirkung leicht angehoben ($m = 1$, $m = -1$) beziehungsweise im doppelten Umfang abgesenkt ($m = 0$). Unter Berücksichtigung der ausschließlich erlaubten zwei Übergänge zwischen den Zuständen $|0\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ und $|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ erhält man zwei Resonanzfrequenzen, wobei sich ω_Q aus den Gleichungen 2.43 und 2.45 ergibt:

$$\omega_Q = \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\varphi)) \quad (2.46)$$

Die Größe δ_Q ist der Anisotropieparameter¹², eine bindingsabhängige Größe mit der Einheit einer Kreisfrequenz:

$$\delta_Q = \frac{3e^2 q Q}{4\hbar} \quad (2.47)$$

Im Fall von deuteriertem Wasser ist der Wert des Anisotropieparameters vom Zustand des Wassers abhängig. Insbesondere ergeben sich für deuteriertes Wasser in

¹²Nicht zu verwechseln mit dem Asymmetrieparameter η laut Gleichung 2.44.

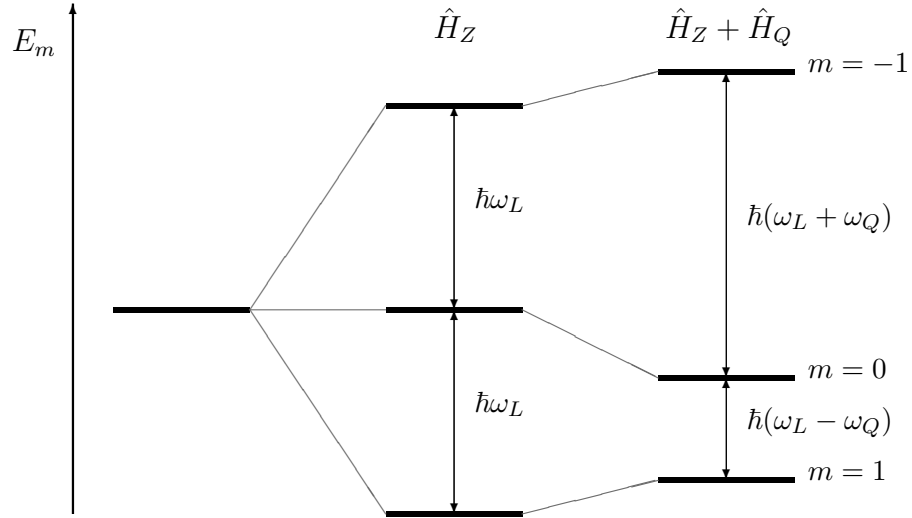


Abbildung 2.8: Diese nicht maßstäblich Skizze zeigt die Energieniveaus für $i = 1$ unter Einfluss der Zeeman- und Quadrupolwechselwirkung. Die Quadrupolwechselwirkung sorgt in erster Näherung nur für eine Verschiebung der Zeemanniveaus; dabei wird das Energieniveau für $m = 0$ um $\frac{2}{3}\hbar\omega_Q$ abgesenkt, die anderen beiden Niveaus werden um $\frac{1}{3}\hbar\omega_Q$ angehoben. Da nur Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ erlaubt sind, ergeben sich zwei Resonanzfrequenzen bei $\omega_L + \omega_Q$ und bei $\omega_L - \omega_Q$.

der Gasphase, im flüssigen Zustand und im Eis andere Werte. Häufig wird an der Stelle des Anisotropieparameters δ_Q die Quadrupolkopplungskonstante

$$QCC = \frac{4}{3}\delta_Q = \frac{e^2qQ}{\hbar} \quad (2.48)$$

notiert. Für die Quadrupolkopplungskonstante werden Werte von $2\pi(256 \pm 5)$ kHz im flüssigen Wasser und zwischen $2\pi 213$ kHz und $2\pi 226$ kHz im Eis angegeben [46, 140].¹³

Die Gleichung 2.46 besitzt ferner auch Gültigkeit für andere Wechselwirkungen, bei denen der Hamiltonoperator einen richtungsabhängigen Tensor enthält. Das sind etwa die *Chemical Shift*- oder die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. In diesen Fällen nimmt lediglich der Anisotropieparameter δ eine andere Form an, die Richtungsabhängigkeit der Resonanzfrequenzen bleibt hingegen unverändert [183].

¹³Die jeweiligen Werte schwanken zudem, je nachdem wie sie gewonnen wurden. So geben Eggenberger et al. aufgrund von theoretischen Berechnungen für Wasser bei 300 K den genannten Wert $2\pi(256 \pm 5)$ kHz an und sehen ihn in Übereinstimmung mit bisherigen experimentellen Befunden. Dagegen haben Ludwig et al. durch die Auswertung von Relaxationsmessungen zwei Jahre später den wesentlich niedrigeren Wert von $2\pi(191 \pm 5)$ kHz bei 298 K erhalten. Übereinstimmend wird von einer geringen Temperaturabhängigkeit berichtet [46, 140]. Eggenberger et al. nennen außerdem für den Asymmetrieparameter den von null verschiedenen Wert $\eta = 0,164 \pm 0,003$.

Dichteoperator und Von-Neumann-Gleichung

Die bisherige quantenmechanische Betrachtung erfolgte im Einteilchenbild für einzelne Kernspins. Die Entwicklung eines quantenmechanischen Zustands wurde dementsprechend durch die Schrödingergleichung beschrieben, die auch die Energieeigenwerte lieferte. Dieses Vorgehen ist korrekt, für ein Vielteilchensystem aus einer großen Anzahl von Kernspins aber nicht immer sinnvoll. Denn das Experiment liefert im Allgemeinen eben nicht den Zustand eines einzelnen Kernspins, sondern makroskopische Größen wie die Magnetisierung. Die ließe sich zwar aus den Beiträgen der einzelnen Kernspins berechnen, das jedoch ist nicht mehr so einfach, wenn die Spins außer der Zeeman- auch der Quadrupol- oder anderer Wechselwirkungen unterliegen.

Zur Beschreibung eines Systems aus vielen Kernspins nutzt man stattdessen den Dichteoperator $\hat{\rho}$. Der Dichteoperator ist eine Matrix, deren Diagonalelemente die Wahrscheinlichkeiten für die möglichen Zustände eines Systems angeben. Dementsprechend muss die Summe über alle Diagonalelemente, also die Spur, gleich eins sein. Und deshalb entspricht auch die Dimension der Matrix gerade der Anzahl der möglichen Zustände. Der Dichteoperator für ein oder mehrere (!) ununterscheidbare Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ist also *eine* 2×2 -Matrix. Die Nebendiagonalelemente stehen für die möglichen kohärenten Zustände. Sofern keine Kohärenzen vorliegen, also jeder Spin in einem Eigenzustand von \hat{I}_z ist, lautet die Definition des Dichteoperators:

$$\hat{\rho} = \sum_{\psi} p_{\psi} |\psi\rangle\langle\psi| \quad (2.49)$$

Dabei ist p_{ψ} die Wahrscheinlichkeit für einen Zustand $|\psi\rangle$.

Der Dichteoperator ist nützlich, weil sich mit ihm der Erwartungswert einer makroskopischen Observablen O berechnen lässt:

$$\langle O \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}) \quad (2.50)$$

Die Zeitentwicklung des Dichteoperators wird durch die Von-Neumann-Gleichung angegeben, das quantenmechanische Analogon zur Liouville-Gleichung der statistischen Physik. Sie lautet:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (2.51)$$

Wie eingangs im Abschnitt über Kernspins (2.1.1) erläutert, sind auch unter dem Einfluss eines starken äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0 niemals alle – und auch nicht ein überwiegender Teil der Kernspins parallel zu \vec{B}_0 ausgerichtet. Im Allgemeinen lassen sich die Kernspins vielmehr durch die Überlagerung der möglichen Eigenzustände (für Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerne parallel und antiparallel zum Feld) beschreiben [135]. Nichtsdestotrotz lässt sich für einen Zustand parallel oder antiparallel zum äußeren Feld eine gewisse Wahrscheinlichkeit oder Besetzungszahl angeben. Die Summe über die Wahrscheinlichkeiten für beide Zustände ist eins. Gleichwohl gibt die Besetzungszahl

2 Theoretische Grundlagen

nicht die Anzahl der Kernspins an, die in eine bestimmte Richtung weisen. Physikalisch bedeutsam ist hingegen die Differenz der Besetzungszahlen, die proportional zur longitudinalen Magnetisierung ist.

Wie sieht der Dichteoperator im eben skizzierten Fall eines Kernspinsystems im thermischen Gleichgewichts $\partial \hat{\rho}_{\text{eq}} / \partial t = 0$ bei einem Magnetfeld \vec{B}_0 aus? Der Hamiltonoperator wird in diesem Fall durch die Zeemanwechselwirkung dominiert. Die Von-Neumann-Gleichung nimmt also die folgende Form an:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_{\text{eq}}}{\partial t} = 0 = [\hat{H}_Z, \hat{\rho}_{\text{eq}}] \quad (2.52)$$

Das bedeutet, der Hamiltonoperator \hat{H}_Z vertauscht mit $\hat{\rho}_{\text{eq}}$, die Kohärenzen sind null und die Dichtematrix $\hat{\rho}_{\text{eq}}$ ist diagonal. Der Dichteoperator gehorcht zudem bei einer Temperatur T der Boltzmannverteilung:

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}_Z}{k_B T}} \quad \text{mit der Zustandssumme} \quad Z = \text{Sp} e^{-\frac{\hat{H}_Z}{k_B T}} \quad (2.53)$$

Bereits im Abschnitt 2.1.2 wurde darauf hingewiesen, dass die Energie der Zeemanwechselwirkung unter Normalbedingungen wesentlich kleiner ist als die thermische Energie $k_B T$. Demnach kann die Exponentialfunktion durch eine Reihenentwicklung vereinfacht werden und es verbleibt in der Näherung:

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} \sim \hat{1} - \frac{\hat{H}_Z}{k_B T} = \hat{1} - \frac{\gamma B_0}{k_B T} \hat{I}_z \quad (2.54)$$

Der Einheitsoperator $\hat{1}$ kann unbeachtet bleiben, da er mit allen Operatoren kommutiert. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass der Dichteoperator im thermischen Gleichgewicht gerade proportional zum Drehimpulsoperator \hat{I}_z ist.

Um die weitere Entwicklung des Dichteoperators unter dem Einfluss von Hochfrequenzpulsen und Quadrupolwechselwirkung vorherzusagen, müsste wie angedeutet die Von-Neumann-Gleichung mittels der jeweils relevanten Hamiltonoperatoren gelöst werden. Das Vorgehen soll hier nicht im Detail nachvollzogen werden. Interessant ist es jedoch, einen Blick auf die im Experiment messbare Magnetisierung zu werfen, die sich mittels des Dichteoperators für ein Kernspinsystem unter der Einwirkung der Quadrupolwechselwirkung nach einem 90° -Puls ergibt. Im mit der Larmorfrequenz ω_L rotierenden Koordinatensystem wird die Magnetisierung nämlich durch den Zusammenhang

$$M_\perp = M_{\perp 0} \cos(\omega_Q t) \quad (2.55)$$

beschrieben. Das bedeutet, dass die Quadrupolwechselwirkung anders als die Zeemanwechselwirkung zu einer Oszillation und nicht zu einer Präzession der Magnetisierung führt. Das steht in Übereinstimmung mit den zwei Resonanzfrequenzen bei $\omega_L \pm \omega_Q$. Eine Präzession mit der Frequenz $\omega_L + \omega_Q$ und eine Präzession mit $\omega_L - \omega_Q$ führen im rotierenden Koordinatensystem zu zwei mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit gegenläufig präzedierenden Magnetisierungen und somit in der Summe zu einer oszillierenden Magnetisierung.

Das Festkörperspektrum

Ein System, das nur der Zeeman-Wechselwirkung unterliegt, zeigt im Frequenzspektrum genau eine Linie bei der Larmorfrequenz. Tritt die Quadrupolwechselwirkung hinzu, gibt es zwei mögliche Frequenzen, die den erlaubten Übergängen zwischen den Energieniveaus entsprechen und im Spektrum symmetrisch zur Larmorfrequenz angeordnet sind. Scharfe Linien gibt es indes im Festkörper nur bei Einkristallen, in denen die relevanten Bindungen alle identisch im Raum orientiert sind. Denn die Quadrupolfrequenz hängt nach Gleichung 2.46 von der Orientierung der Hauptachse des Feldgradiententensors relativ zum äußeren Magnetfeld ab. Häufig liegt die Probe jedoch nicht als Einkristall vor. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben bestehen aus einer Schüttung von vielen zufällig orientierten Kristalliten. Man spricht von einer Pulverprobe, das im Folgenden vorgestellte Spektrum eines Festkörpers heißt dementsprechend auch Pulverspektrum.

Im oberen Graphen der Abbildung 2.9 ist unter der Voraussetzung $\eta = 0$ der Verlauf der Quadrupolfrequenz ω_Q in Abhängigkeit vom Polarwinkel θ zwischen 0° und 90° skizziert. Die Nullstelle des Graphen liegt beim Winkel $\theta(\omega_Q = 0) = \arccos \sqrt{1/3} = 54,7^\circ$. Die Quadrupolfrequenz nimmt ferner bei $\theta = 0^\circ$ ihren maximalen Wert von $\omega_Q = \delta_Q$ und bei $\theta = 90^\circ$ den minimalen Wert $\omega_Q = -\delta_Q/2$ an. Zwischen diesen beiden Grenzfrequenzen wird die spektrale Intensitätsverteilung Beiträge enthalten, sofern die zugehörigen Winkel zwischen Feldgradiententensor und Magnetfeld in der Probe vorkommen.

Um nun die spektrale Intensität $S(\omega_Q)$ für die möglichen Frequenzen zwischen $\omega_Q = -\delta_Q/2$ und $\omega_Q = \delta_Q$ zu bestimmen, geht man von der Überlegung aus, dass die integrierte Intensität in zwei zueinander gehörenden Winkel- und Frequenzbereichen ($d\theta$ und $d\omega_Q(d\theta)$) identisch sein muss:¹⁴

$$S(\omega_Q(\theta)) |d\omega_Q| = P(\theta) |d\theta| \quad (2.56)$$

Durch Umstellen und Einsetzen der Ableitung $d\omega_Q/d\theta$ erhält man für die Intensität:

$$S(\omega_Q(\theta)) = \frac{P(\theta)}{\left| \frac{d\omega_Q}{d\theta} \right|} = \frac{P(\theta)}{|3\delta_Q \sin \theta \cos \theta|} \quad (2.57)$$

In einer Pulverprobe sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich. Das bedeutet aber nicht, dass alle Polarwinkel gleich wahrscheinlich wären: Denn wenn man sich die Orientierungen der Kernspins auf einer Kugeloberfläche gleichverteilt vorstellt,

¹⁴Näheres zur Begründung findet sich im Anhang des Buches von Schmidt-Rohr und Spiess [183]: Demnach setzt man voraus, dass die Integrale über die spektrale Intensität und die Winkelverteilung in korrespondierenden Bereichen des Winkels θ und der zugehörigen Frequenz $\omega(\theta)$ gleich sind:

$$\int_{\omega(\theta_1)}^{\omega(\theta_2)} S(\omega) d\omega \stackrel{!}{=} \int_{\theta_1}^{\theta_2} P(\theta) d\theta$$

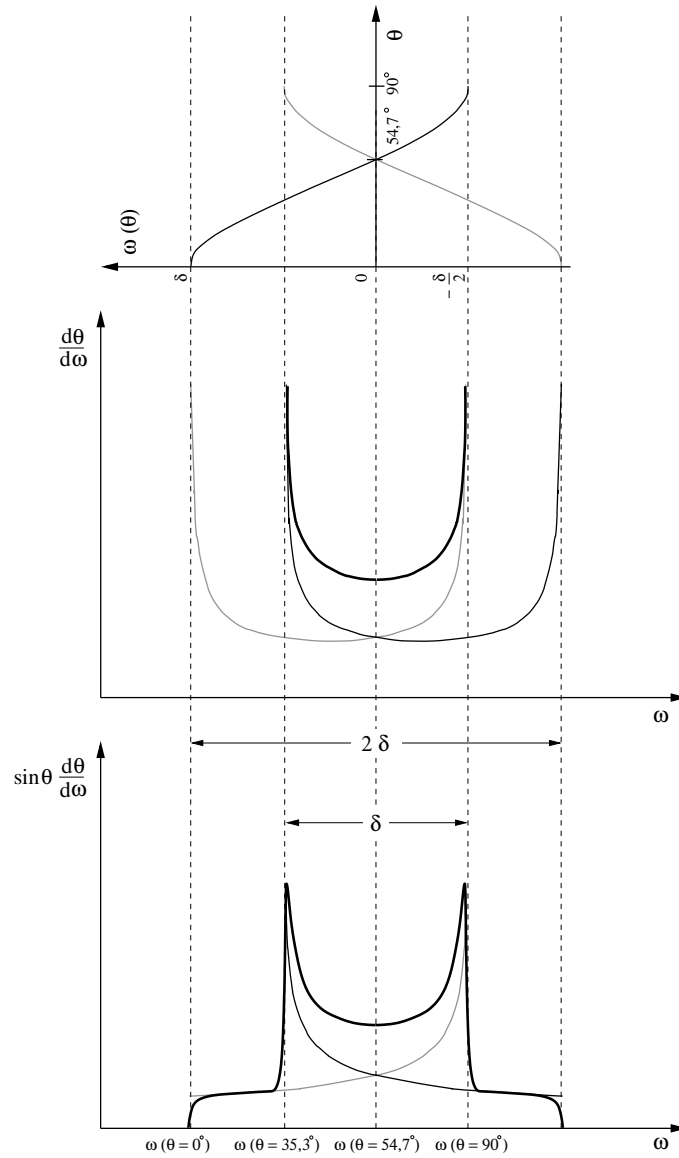


Abbildung 2.9: Die Abbildung soll das Zustandekommen des Pakespektrums für $\eta = 0$ verdeutlichen. Ausgangspunkt ist im oberen Graphen die Abhängigkeit der Quadrupolfrequenz vom Polarwinkel θ in der Form $\omega_Q(\theta) = \delta_Q/2 (3 \cos^2 \theta - 1)$. Man erkennt, dass ω_Q beim »magischen Winkel« von $54,7^\circ$ gerade null wird und der Bereich der Frequenzaufspaltung von $\omega_Q = -\delta_Q/2$ bis $\omega_Q = \delta_Q$ reicht. Im mittleren Graphen ist die spektrale Intensität dargestellt, wie sie sich aus Gleichung 2.57 ergibt. Solch ein Spektrum misst man tatsächlich bei gestreckten Polymerketten, die eine ebene Verteilung $P(\theta) = \text{konstant}$ aufweisen [195]. Der untere Graph zeigt das Pakespektrum im Idealfall für eine Gleichverteilung der Orientierungen (Pulvermittelung) und $\eta = 0$. Anstelle der Singularitäten bei $\omega_Q = \pm \delta_Q/2$ und bei $\omega_Q = \pm \delta_Q$ zeigt das Spektrum in der Praxis durch den Einfluss anderer Wechselwirkungen wie angedeutet endliche Intensitäten beziehungsweise keine scharfen Kanten. Die Grafik entstand nach einer Vorlage im Buch von Schmidt-Rohr und Spiess [183].

verschwindet die Wahrscheinlichkeit, einen Kernspin genau bei $\theta = 0^\circ$ anzutreffen. Dagegen ist die Wahrscheinlichkeit, Kernspins in der Äquatorialebene bei $\theta = 90^\circ$ zu finden, maximal. Die Wahrscheinlichkeit für einen Winkel zwischen 0° und 90° ist proportional zum Umfang der Kugel bei diesem Polarwinkel. Und der Umfang ist proportional zum Radius beim zugehörigen Winkel θ und damit zum Ausdruck $\sin \theta$. Somit ergibt sich:

$$S(\omega_Q(\theta)) = \frac{\sin \theta}{|3\delta_Q \sin \theta \cos \theta|} = \frac{1}{3\delta_Q |\cos \theta|} \quad (2.58)$$

Den Term $|\cos \theta|$ erhält man durch Umstellen und Auflösen der Gleichung 2.46. Es ergibt sich $\cos \theta = \sqrt{2\omega_Q/(3\delta_Q)} + 1/3$ und damit die spektrale Intensitätsverteilung für das Pulverspektrum eines Festkörpers bei $\eta = 0$:

$$S(\omega_Q(\theta)) = \frac{1}{\sqrt{6\delta_Q(\omega_Q + \frac{1}{2}\delta_Q)}} \quad \text{mit} \quad -\frac{\delta_Q}{2} \leq \omega_Q \leq \delta_Q \quad (2.59)$$

Da zwei Übergänge bei $\pm \omega_Q$ existieren, ist das sich letztlich ergebende Spektrum symmetrisch zu $\omega_Q(\theta = 54,7^\circ)$. Der untere Graph in Abbildung 2.9 zeigt dieses sogenannte Pakespektrum mit seinen charakteristischen »Hörnern«. ¹⁵ Sie entstehen aus der Singularität bei $\omega_Q = -\delta_Q/2$. In den tatsächlich gemessenen Spektren bleibt die Intensität aufgrund der Linienverbreiterung durch andere Wechselwirkungen ähnlich wie in der Abbildung skizziert endlich. Eine weitere Singularität würde an den beiden äußersten Rändern des Spektrums bei $\theta = 0$ entstehen, da die Sinusfunktion im Nenner der Gleichung 2.58 für diesen Fall null liefert. Da aber, wie oben dargelegt, für keine Spins der Polarwinkel genau null ist, ergibt sich hier als endliche Intensität der Wert $S(\omega_Q = \pm\delta_Q) = 1/(3\delta_Q)$.

Für einen Winkel $\theta = 54,74^\circ$, das entspricht dem halben Tetraederwinkel von $109,47^\circ$, ist die Quadrupolfrequenz gerade null. Wäre nur dieser eine Winkel in einer Probe vorhanden und läge kein Pulver vor, so ergäbe sich nur eine Linie im Spektrum bei der Larmorfrequenz. Das nutzt man beim *Magic Angle Spinning (MAS)*: Dort wird die Probe mit hoher Frequenz um eine Achse in diesem »magischen Winkel« von $54,7^\circ$ zum Magnetfeld gedreht, um die in manchen Fällen unerwünschte Linienverbreiterung durch den Einfluss der anisotropen Wechselwirkungen im Festkörper auszuschalten.

¹⁵Das Spektrum ist benannt nach George E. Pake (1924-2004), der es 1948 als Doktorand an der Universität Harvard erstmals beschrieben hat, damals allerdings für Protonen unter dem Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung [158]. Außerhalb der Welt der NMR-Labore wurde George E. Pake viel eher als späterer Gründer des *Xerox Palo Alto Research Center* (kurz: *Xerox PARC*) bekannt. Nach ihm ist deshalb der *George E. Pake Prize* der *American Physical Society* benannt, der seit 1984 vergeben wird, »to recognize and encourage outstanding work by physicists combining original research accomplishments with leadership in the management of research or development in industry.« (<http://www.aps.org/programs/honors/prizes/pake.cfm>, Stand 2. 2. 2012.)

2 Theoretische Grundlagen

Das Spektrum für den Fall eines von null verschiedenen Asymmetrieparameters η soll an dieser Stelle nicht detailliert besprochen werden. Stattdessen sei auf die Darstellung im Buch von Schmidt-Rohr und Spiess verwiesen [183]. Demnach wandern für $\eta \neq 0$ die Singularitäten in die Mitte des Spektrums, ohne dass dadurch die Breite des Spektrums insgesamt abnehmen würde. Bis zu einem Asymmetrieparameter $\eta \leq 0,3$ bleibt die Form des Pakespektrums dabei weitgehend erhalten.

Gemessen wird das Festkörperspektrum in der Regel durch ein *Solid Echo*. Die zugehörige Pulsfolge besteht aus zwei zueinander orthogonalen 90° -Pulsen im Abstand τ . Das Echo folgt, wie sich aus der Zeitentwicklung des Dichteoperators zeigen lässt, im Abstand von τ nach dem zweiten Puls. Durch Fouriertransformation des Zeitsignals ab dem Echomaximum erhält man das Frequenzspektrum. Eine Echopulsfolge ist nötig, da das FID-Signal nach einem einzelnen 90° -Puls zu schnell abfällt, um vollständig ausgewertet werden zu können. Ein zu großer Anteil des Zeitsignals fällt in den Bereich der Totzeit, die darauf beruht, dass im NMR-Spektrometer dieselbe Probenspule sowohl der Einstrahlung des RF-Pulses als auch der Detektion des Signals dient.

Der Einfluss von Bewegung auf das Spektrum

In der bisherigen Betrachtung des Festkörperspektrums wurde die molekulare Dynamik vernachlässigt. Dies ist bei langsamen Bewegungsprozessen gerechtfertigt, wenn die jeweils zugehörige Korrelationszeit der Bewegung τ_c sehr viel größer als die inverse Linienbreite des Spektrums ist, wenn also gilt $\tau_c \gg 1/\delta_Q$.

Was ändert sich bei schnellen Bewegungsprozessen im Festkörper, die durch kurze Korrelationszeiten charakterisiert sind, für die also die umgekehrte Bedingung $\tau_c \ll 1/\delta_Q$ zutrifft? In diesem »schnellen Grenzfall« führen die Bewegungsprozesse zu häufigen Umorientierungen der Bindungsachsen. Je nach Art der Bewegung wird ein zeitlich gemittelter Feldgradiententensor wirksam. Daraus ergibt sich eine gemittelte Quadrupolfrequenz $\bar{\omega}_Q$, die wiederum von den gemittelten Asymmetrie- und Anisotropieparametern ($\bar{\eta}$, $\bar{\delta}_Q$) sowie von der Orientierung des Magnetfelds $\vec{B}_0(\theta_m, \varphi_m)$ im Hauptachsensystem des gemittelten Feldgradiententensors abhängt:

$$\bar{\omega}_Q = \frac{\bar{\delta}_Q}{2} (3 \cos^2 \theta_m - 1 - \bar{\eta} \sin^2 \theta_m \cos(2\varphi_m)) \quad (2.60)$$

Die Orientierung des gemittelten Feldgradiententensors sowie die Größen $\bar{\eta}$, $\bar{\delta}_Q$ hängen von der Geometrie der Bewegung ab. Es gilt zu beachten, dass der Asymmetrieparameter nun ungleich null sein kann, obwohl im nicht von Bewegung beeinflussten System die Hauptachse des Feldgradiententensors mit der Bindungsachse zusammenfällt und somit keine Asymmetrie vorliegt. Für einfache Bewegungsprozesse lassen sich die Größen $\bar{\eta}$ und $\bar{\delta}_Q$ berechnen [183]. Hier sollen nur die Ergebnisse für einige wichtige Fälle betrachtet werden:

Bei schneller Rotation um eine Achse ist der Feldgradiententensors axialsymmetrisch und dementsprechend $\bar{\eta} = 0$, das gilt auch für Sprünge zwischen drei und mehr Plätzen, die symmetrisch zu einer Achse angeordnet sind (C_3 -, C_4 -, ... C_n -Symmetriesprünge). Es entsteht also trotz der Bewegung erneut ein Pakespektrum, dass allerdings in der Frequenz um den Faktor $\bar{\delta}_Q/\delta_Q$ gestaucht ist. Für den Fall eines Sechsplatzsprungs um die Symmetrieachse eines Benzolmoleküls gilt beispielsweise gerade $\bar{\delta}_Q/\delta_Q = \frac{1}{2}$. Für andere Fälle axialsymmetrischer Sprünge (außer C_2 -Symmetriesprünge) oder Rotation, lässt sich der gemittelte Anisotropieparameter nach der Formel

$$\bar{\delta}_Q = \frac{\delta_Q}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (2.61)$$

bestimmen, wobei der Winkel β zwischen der Rotationsachse und den Vorzugsachsen des statischen Feldgradiententensors liegt [213].

Hingegen erhält man etwa bei einem Zweiplatzsprung der C–D-Bindung um 120° im Phenylring einen Asymmetrieparameter $\bar{\eta} = 3/5$ und einen Anisotropieparameter $\bar{\delta}_Q = 5/8 \delta_Q$ [183]. Das Spektrum ist dementsprechend um den Faktor $5/8$ gegenüber dem Pakespektrum ohne Bewegung gestaucht und zeigt trotz $\eta = 0$ die Merkmale einer Asymmetrie: Die »Hörner« rücken weiter zusammen. Hier wird deutlich, dass es allein aufgrund eines gemessenen Festkörperspektrums schwierig ist, auf die tatsächliche Bewegung rückzuschließen: Denn regelmäßig sind mehrere Geometrien von Molekülen und Bewegungsprozessen in der Lage, ein entsprechendes Spektrum zu erzeugen.

Für sehr schnelle Sprünge zwischen Tetraederplätzen oder noch allgemeiner für eine isotrope Bewegung ist schließlich der Anisotropieparameter $\bar{\delta}_Q = 0$ und im Spektrum verbleibt eine Lorentzlinie. Das entspricht dem Spektrum einer Flüssigkeit.

Lassen sich die Spektren im schnellen Grenzfall noch rechnerisch vorhersagen, so ist ein entsprechendes Vorgehen im Übergangsbereich $\tau_c \approx 1/\delta_Q$ recht kompliziert. Hier bieten sich jedoch Simulationen an, wie sie für verschiedene glasbildende Substanzen erfolgreich durchgeführt wurden [13, 142, 213]. Ein Ergebnis der entsprechenden Simulationen ist, dass die Spektren bei größeren Pulsabständen auf kleinwinklige Reorientierungen empfindlich werden. Konkret sinkt bei Vorliegen von Kleinwinkeldynamik die Amplitude in der Mitte des Spektrums ab, während sie im Bereich der Singularitäten erhalten bleibt. Die Messung der Amplitude bei $\omega = 0$ in Abhängigkeit vom Pulsabstand kann demnach weitere Hinweise auf die vorliegenden Bewegungsprozesse liefern.

2.2 Modelle und Messmethoden der molekularen Bewegung

2.2.1 Diffusion als *Random Walk*

Das einleitende Kapitel 1.3 über die Forschungsgeschichte zur Brownschen Bewegung schloss mit der Erkenntnis, dass die Diffusion von Atomen, Molekülen, aber auch größeren Teilchen auf deren thermischer Bewegung beruht. Eine solche Bewegung folgt im Allgemeinen Zufallsgesetzen. Ein einfaches Modell, das diese Zufallsbewegung beschreibt, ist der *Random Walk*.¹⁶

Ein Atom, ein Molekül, ein Brownsches Teilchen oder wessen Bewegung auch immer beschrieben werden soll, wird in diesem Modell durch einen *Random Walker* ersetzt. Ein solcher »Zufallsläufer« unternimmt nach immer gleichen Zeitintervallen τ einen Elementarschritt stets gleicher Länge l in beliebiger Richtung. Von George Gamow¹⁷ soll die Idee stammen, den sich ergebenden *Random Walk* mit dem Herumtorkeln eines *drunken sailors* zu vergleichen [171]. Wo der betrunkene Seemann landet, lässt sich demnach nicht vorhersagen. Wohl aber lässt die Theorie Vorhersagen zu, wie weit er sich im Mittel nach einer gewissen Zeit $t = n\tau$ und n Schritten von seinem Ausgangspunkt entfernt haben wird.

Der betrunkene Seemann vollführt seine Bewegung mehr oder weniger in einer Ebene. Das *Random Walk*-Modell vermag eine solche Bewegung ebenso zu beschreiben wie den allgemeinen Fall einer Bewegung in drei Dimensionen. Für die folgenden Überlegungen wird hingegen der Vereinfachung wegen eine Bewegung betrachtet, die sich nur in einer Dimension abspielen soll. Der *Random Walker* kann also nur Schritte nach rechts oder links machen. Beides sei gleich wahrscheinlich, die Wahrscheinlichkeit für einen Schritt nach links wie für einen nach rechts beträgt also jeweils $\frac{1}{2}$. Dementsprechend darf man auch für die Fälle, dass sich der *Random Walker* nach einer gewissen Zeit um eine Strecke $+x$ in die eine oder $-x$ in die andere Richtung bewegt hat, die gleiche Wahrscheinlichkeit erwarten. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung, wie sie im folgenden Kapitel hergeleitet werden soll, wird also symmetrisch zum Ausgangspunkt sein.

Wie weit aber kommt der *Random Walker* nach einer Anzahl von n Schritten im Mittel? Es wird sich als praktisch erweisen, anstelle der einfachen zurückgelegten

¹⁶Weiterführende Überlegungen hierzu finden sich in den Beiträgen zu den Handbüchern von Jörg Kärger und Paul Heitjans sowie im Buch von Paul T. Callaghan [28, 87, 109, 117, 118]. Die folgende Ausführungen orientieren sich insbesondere an Kärgers Darstellung.

¹⁷George Anthony Gamow (1904-1968) wurde in der damals zu Russland gehörenden Schwarzmeerstadt Odessa geboren und studierte daselbst, in Leningrad, in Göttingen sowie bei Niels Bohr in Kopenhagen Physik. Als Professor wirkte er in Leningrad, später nach seiner Flucht in die USA in Washington (D.C.) und ab 1965 an der *University of Colorado* in Boulder. Bedeutend sind seine Arbeiten zur Theorie des Beta- und des Alphazerfalls; bekannt wurde er darüber hinaus für seine Beiträge zur Kosmologie: So prägte er den Begriff »*Big Bang*« für den Urknall und sagte 1949 die dann 1964 entdeckte kosmische Hintergrundstrahlung voraus.

Entfernung, die gemittelte quadratische Entfernung zu betrachten, um die der *Random Walker* sich von seinem Startpunkt entfernt hat. Für diese mittlere quadratische Verschiebung (*Mean Square Displacement*) ergibt sich im eindimensionalen Fall:

$$\begin{aligned}\langle x^2(n) \rangle &= \langle (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)^2 \rangle \\ &= \langle x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2 + 2x_1x_2 + 2x_1x_3 + \dots + 2x_{n-1}x_n \rangle\end{aligned}\quad (2.62)$$

Die einzelnen Schritte x_1 bis x_n können indes nur die Werte $+l$ oder $-l$ annehmen. Beides ist, wie bereits festgestellt, gleich wahrscheinlich. Dadurch aber nehmen die gemischten Terme mit gleicher Wahrscheinlichkeit jeweils die Werte $+2l^2$ oder $-2l^2$ an. In der Summe ergeben die gemischten Terme für große n also Null, während die einzelnen quadratischen Terme stets den Wert l^2 annehmen. Somit ergibt sich als Ausdruck für die mittlere quadratische Verschiebung nach vielen n Schritten beziehungsweise der Zeit $t = n\tau$:

$$\langle x^2 \rangle = nl^2 = \frac{t}{\tau} l^2 \quad (2.63)$$

Anders als man es von gleichförmigen Bewegungen gewöhnt ist, steigt die mittlere Verschiebung $\sqrt{\langle x^2(t) \rangle}$ beim *Random Walk* also nur mit der Wurzel aus der Zeit an.

Der gefundene Zusammenhang gilt selbstverständlich nur, wenn die aufeinander folgenden Schritte auch tatsächlich unkorreliert sind, wenn es sich also um einen Markowprozess handelt.¹⁸ Ist die Orientierung eines Schrittes hingegen von dem vorhergegangenen abhängig, wird die Summe über die gemischten Terme im Mittel nicht null. Dieser Fall ist in den Handbüchern unter den Stichworten Korrelationseffekte oder anomale Diffusion behandelt [109, 117].

Demgegenüber hilft die Beschränkung auf eindimensionale Bewegungen zwar der vereinfachten Anschauung, sie ist jedoch prinzipiell nicht erforderlich. Im dreidimensionalen Fall werden die einzelnen Schritte durch Vektoren \vec{r}_i repräsentiert. Auch hier werden die gemischten Terme im Mittel gleich Null, sofern die Schritte unkorreliert sind, und es ergibt sich für die mittlere quadratische Verschiebung ganz analog:

$$\langle r^2(t) \rangle = \left\langle \left(\sum_i \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i (\vec{r}_i)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j} \vec{r}_i \vec{r}_j \right\rangle = nl^2 = \frac{t}{\tau} l^2. \quad (2.64)$$

Die Voraussetzung voneinander unabhängiger Einzelschritte muss sich nicht notwendigerweise auf den elementaren Sprungprozess der Bewegung erstrecken. Bei der Leerstellendiffusion im Festkörper sind diese Elementarsprünge in der Regel korreliert, ein Sprung zurück in die vorhergehende Position kann dann beispielsweise wahrscheinlicher sein als ein weiterer Schritt in dieselbe Richtung. Wenn jedoch der

¹⁸Bei diesem nach dem russischen Mathematiker Andrej Andrejewitsch Markow (1856-1922) benannten Prozess ist das augenblickliche Verhalten eines Systems nur vom gegenwärtigen Zustand und nicht von der Entwicklung des Systems in der Vergangenheit abhängig.

Diffusionsprozess nur in hinreichend große Schritte unterteilt wird, die ihrerseits aus vielen Elementarsprüngen bestehen, so können die größeren Diffusionsschritte als unabhängig voneinander betrachtet werden und der gesamte Vorgang lässt sich auch in diesem Fall durch einen *Random Walk* wiedergeben. Solch ein *Random Walk* beschreibt die normale Diffusion oder Brownsche Bewegung. Sie wird gemäß der Gleichung 2.64 durch eine mittlere quadratische Verschiebung charakterisiert, die proportional mit der Diffusionszeit t ansteigt, so wie das die Abbildung 2.10 illustriert. Bei anomaler Diffusion hingegen genügt die mittlere quadratische Verschiebung im Allgemeinen einem Potenzgesetz der Form $\langle r^2 \rangle \sim t^\alpha$, wobei der Exponent α in der Regel kleiner eins ist [117].

2.2.2 Der Propagator

Wie kann man bestimmen, wie weit sich ein *Random Walker* im Mittel nach einer gewissen Zeit von seiner Startposition entfernt hat, welche Steigung also die Gerade in der Auftragung 2.10 besitzt? Die Ausbreitung eines einzelnen *Random Walkers* zu verfolgen, wäre selbst da, wo es möglich ist, nicht hinreichend aussagekräftig. Wenn aber, wie im NMR-Experiment, ohnehin stets ein Signal gemessen wird, das auf den Beiträgen sehr vieler Teilchen und deren jeweiliger Bewegung beruht, liegt es nahe, zunächst eine andere Größe zu betrachten: Es ist dies die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{r}, t) d\vec{r}$, dass sich ein *Random Walker* nach einer gewissen Zeit t um eine Strecke \vec{r} von seinem Startpunkt entfernt hat und nun im Abstandsintervall $d\vec{r}$ aufhält. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\vec{r}, t)$ wird als Propagator bezeichnet.

Vereinfacht soll zunächst wieder nur der eindimensionale Fall betrachtet werden. Was erwartet man in diesem Fall vom Verlauf des Propagators $P(x, t)$? Da die Schritte nach rechts und links, wie mehrfach betont, als gleich wahrscheinlich angenommen werden, müsste eine Funktion, die die Wahrscheinlichkeitsdichte beschreibt, symmetrisch zum Ursprung sein. Weiterhin sollte die Verteilung ein zentrales Maximum aufweisen und nach außen hin stetig abnehmen, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass bei vielen Schritten alle in dieselbe Richtung erfolgen. Stattdessen darf man erwarten, dass etwa gleich viele Schritte nach rechts wie nach links erfolgen. Das Teilchen hat also eine große Wahrscheinlichkeit, in der Nähe der Mitte zu verbleiben. Erst nach sehr langen Zeiten wird das zentrale Maximum verschwinden und die Wahrscheinlichkeitsdichte an allen Orten den gleichen Wert annehmen.

Um den zeitlichen und räumlichen Verlauf des Propagators genauer zu bestimmen, helfen im *Random-Walk*-Modell die folgenden Überlegungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung: Es sei n die Gesamtzahl der Schritte eines *Random-Walkers* und m die Anzahl der Schritte, die er sich am Ende seiner Bewegung vom Ausgangspunkt netto nach rechts, also in positive x -Richtung, bewegt hat. Wie man sich anhand eines einfachen Zahlenbeispiels plausibel machen kann, bedingt dies genau $(n + m)/2$ Schritte nach rechts und $(n - m)/2$ Schritte nach links. Die Wahrscheinlichkeit für diese Konstellation ergibt sich aber gerade aus der Anzahl der Möglichkeiten,

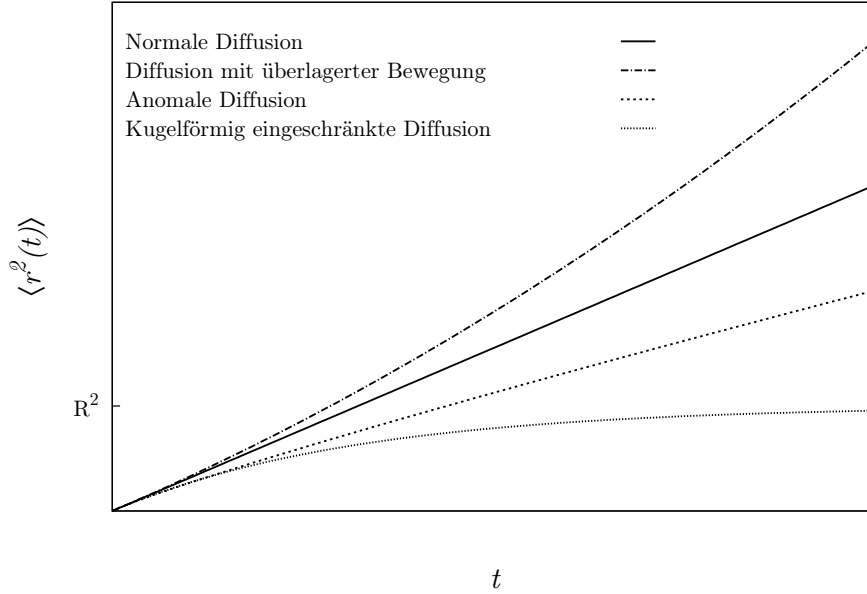


Abbildung 2.10: Die mittlere quadratische Verschiebung für vier verschiedene Bewegungsformen in Abhängigkeit von der Zeit. Mit der durchgezogenen Linie markiert ist der Verlauf bei normaler Diffusion oder Brownscher Bewegung, für die gilt $\langle r^2 \rangle \sim t$. Wird diese normale Diffusionsbewegung zusätzlich von einer gerichteten Bewegung mit der Geschwindigkeit v überlagert, so ergibt sich durch Addition von $(vt)^2$ der mit Punkten und Strichen markierte Verlauf. Wenn die einzelnen Bewegungsschritte nicht voneinander unabhängig sind, bei anomaler Diffusion, gilt ein Potenzgesetz $\langle r^2 \rangle \sim t^\alpha$ mit einem Exponenten α kleiner als eins. Durch dasselbe Potenzgesetz mit einem Exponenten größer als eins würden dagegen sogenannte *Lévy Walks* beschrieben, nach dem französischen Mathematiker Paul Lévy benannte, verallgemeinerte *Random Walks*, bei denen die Längen der aufeinander folgenden Schritte nicht identisch sind [74]. Eingeschränkte Diffusion schließlich wird durch ein asymptotisches Verhalten beschrieben, bei dem sich $\langle r^2 \rangle$ dem Quadrat der hier kugelförmig angenommenen Barriere vom Radius R annähert. Dieser letzte Fall ist für die hier vorzustellenden Untersuchungen relevant. Erstellt nach einer Vorlage in [129].

die Schritte beliebig, jedoch in dieser jeweiligen Häufigkeit aufeinander abfolgen zu lassen (Permutation von n Elementen in zwei Gruppen; erster Term), geteilt durch die gesamte Anzahl der Möglichkeiten, zwei verschiedene mögliche Schritte n mal nacheinander anzuordnen (Variation mit zwei Möglichkeiten, n -mal wiederholt; zweiter Term):

$$P(m, n) = \frac{n!}{\left(\frac{n-m}{2}\right)! \left(\frac{n+m}{2}\right)!} \frac{1}{2^n} \quad (2.65)$$

2 Theoretische Grundlagen

Anders ausgedrückt teilt man die Anzahl der Wege, die den *Random Walker* nach n Schritten gerade vom Ort $x = 0$ an den Ort $x = m$ führen, durch die Gesamtzahl der möglichen Wege des *Random Walkers*.

Ein Logarithmieren der Gleichung 2.65 führt zu dem Zusammenhang

$$\ln(P(m, n)) = \ln n! - \ln \left(\left(\frac{n-m}{2} \right)! \right) - \ln \left(\left(\frac{n+m}{2} \right)! \right) - n \ln 2 \quad (2.66)$$

und ermöglicht die Anwendung der Stirlingschen Näherungsformel

$$\ln n! \approx \left(n + \frac{1}{2} \right) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi}, \quad (2.67)$$

die für große Werte von n nahezu exakte Werte der Fakultät liefert. Im Anhang 7.1 wird gezeigt, dass man nach einigen Umformungen unter Verwendung dieser und weiterer Näherungen den folgenden Ausdruck für den natürlichen Logarithmus der Wahrscheinlichkeit $P(m, n)$ erhält:

$$\ln(P(m, n)) = \ln \frac{2}{\sqrt{2\pi n}} - \frac{m^2}{2n} \quad (2.68)$$

Die Wahrscheinlichkeit $P(m, n)$, dass der *Random Walker* nach einer hinreichend großen Zahl von n Schritten gerade m Schritte weit von seinem Ausgangsort weg gewandert ist, wird also durch eine Gaußfunktion beschrieben:

$$P(m, n) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{m^2}{2n}} \quad (2.69)$$

Um allgemeiner die Wahrscheinlichkeit $P(x, t) dx$ anzugeben, dass sich der *Random Walker* nach einer Zeit $t = n\tau$ in einem Bereich dx am Ort $x = ml$ befindet, ersetzt man die Schrittzahlen m und n durch Zeit und Ort. Weiter gilt es durch den Faktor $\frac{1}{2l}$ die Breite des Intervalls dx in der obigen Überlegung zu berücksichtigen: Da bei vorgegebener Schrittzahl n ein weiterer Schritt in die eine Richtung stets einen Schritt weniger in die andere Richtung bedingt, liegen alle möglichen Orte des *Random Walkers* um die Strecke $2l$, also zwei Schritte, voneinander entfernt. Die Größe $\frac{dx}{2l}$ bezeichnet demnach die Anzahl der erreichbaren Orte im Intervall dx [109]:

$$P(x, t) dx = \sqrt{\frac{2}{\pi \frac{t}{\tau}}} e^{-\frac{x^2 \tau}{2l^2 t}} \frac{dx}{2l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{l^2 t}{\tau}}} e^{-\frac{x^2 \tau}{2l^2 t}} dx \quad (2.70)$$

Ein Vergleich dieses Ausdrucks mit der Gaußfunktion macht klar, dass die Größe $l^2 \frac{t}{\tau}$ gerade der Varianz entspricht. Und stellt man diesen Ausdruck neben die Funktion 1.11, die sich als Lösung der Diffusionsgleichung (Zweites Ficksches Gesetz) ergibt, so sind die Funktionen unter der Bedingung, dass man den Diffusionskoeffizienten

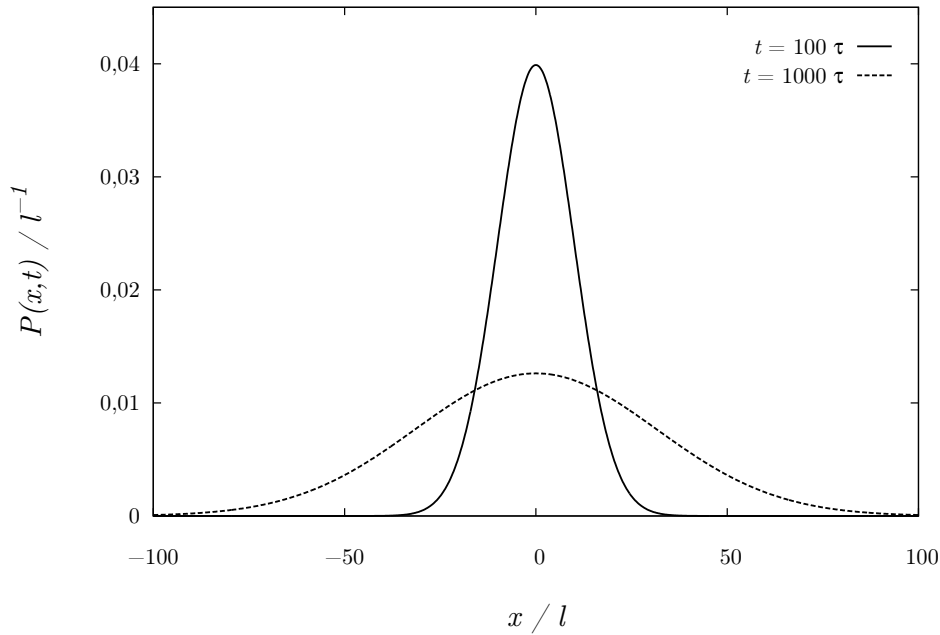


Abbildung 2.11: Der Propagator $P(x,t)$, das ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Entfernung des *Random Walkers* von seinem Ursprungsort nach der Zeit $t = n\tau$, ist für eine hinreichend große Anzahl Schritte (hier ist $n = 100$ und $n = 1000$) gerade durch die Gaußsche Normalverteilung gegeben. Es sei an dieser Stelle nicht verschwiegen, dass bei einer Konstellation, wie sie in der Herleitung der Gleichung 2.63 herangezogen wurde, bei eindimensionaler Diffusion und konstanter Schrittlänge l nur diskrete Werte für x möglich sind. Eine kontinuierliche Verteilung, wie hier gezeigt, ergibt sich nur in zwei oder mehr Dimensionen.

D mit der Größe $\frac{l^2}{2\tau}$ identifiziert, prinzipiell identisch. Damit lässt sich nun für den Propagator schreiben:

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2.71)$$

Man erkennt, dass die anfangs angestellten Überlegungen hinsichtlich des örtlichen und zeitlichen Verlaufs des Propagators durch eine Gaußfunktion in dieser Form erfüllt werden (Abb 2.11). Die mittlere quadratische Verschiebung erhält man daraus durch eine Integration

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x,t) dx = 2Dt, \quad (2.72)$$

die im Vergleich mit der Gleichung 2.63 die Identifikation des Diffusionskoeffizienten

2 Theoretische Grundlagen

mit der Größe $\frac{l^2}{2\tau}$ noch einmal bestätigt.

Der Propagator für eine isotrope Bewegung in drei Dimensionen ergibt sich durch eine Multiplikation der Propagatoren in die drei Raumrichtungen:

$$P(\vec{r}, t) = P(x, t) P(y, t) P(z, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (2.73)$$

Auch in diesem Fall erhält man die mittlere quadratische Verschiebung durch Integration analog zu oben

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (2.74)$$

und findet den Zusammenhang 2.64 – hier unter der Voraussetzung $D = \frac{l^2}{6\tau}$ – bestätigt.

Damit lässt sich nun die eingangs dieses Abschnitts gestellte Frage beantworten: Der Anstieg des mittleren Verschiebungsquadrats mit der Zeit hängt bei normaler Brownscher Bewegung vom Diffusionskoeffizienten ab. Zusätzlich ergibt sich für die Steigung ein Faktor f gleich 2, 4 oder 6, je nachdem ob die Bewegung in eine, zwei oder drei Dimensionen erfolgt.

Wird der Brownschen Bewegung zusätzlich eine lineare Transportdiffusion mit der Geschwindigkeit v überlagert, so steigt das mittlere Verschiebungsquadrat parabelförmig an (Abbildung 2.10). Es gilt der Zusammenhang:

$$\langle r^2(t) \rangle = fDt + (vt)^2.$$

Die Anomale Diffusion, bei der die einzelnen Schritte nicht voneinander unabhängig sind, wird allgemein durch ein Potenzgesetz der Form

$$\langle r^2(t) \rangle = fDt^\alpha$$

beschrieben. Der Faktor α ist dabei kleiner als eins.¹⁹

Ist die Diffusion durch eine ring- bzw. kugelförmige Begrenzung mit dem Radius R eingeschränkt, so ergibt sich für längere Beobachtungszeiten ein asymptotisches Verhalten:

$$\langle r^2(t) \rangle = R^2 \left(1 - e^{-\frac{fDt}{R^2}} \right)$$

Die Einschränkungen hinsichtlich konstanter Frequenz und immer gleicher Länge der Schritte beim *Random Walk* haben die Herleitung des Propagators erleichtert, sie sind jedoch prinzipiell nicht notwendig. Der Propagator beschreibt auch im allgemeinen Fall in einem homogenen Medium und nach hinreichend langer Zeit die Diffusion, sofern die Einzelschritte nur zufällig und unkorreliert erfolgen.²⁰

¹⁹Im Fall der sogenannten *Single-File*-Systeme, in denen die Moleküle beispielsweise in dünnen Röhren nicht aneinander vorbei diffundieren können, ist $\alpha = \frac{1}{2}$. Es gilt also $\langle r^2(t) \rangle \sim \sqrt{t}$ [113].

²⁰Ein entsprechender Nachweis wird von Jörg Kärger und Douglas Ruthven im Anhang zum ersten Kapitel ihres Buches geführt [109].

2.2 Modelle und Messmethoden der molekularen Bewegung

Multipliziert man den Propagator mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{r}_0)$, ein Teilchen am Ausgangspunkt seiner Diffusionsbewegung anzutreffen, und integriert man das Produkt über alle möglichen Ausgangsorte, so erhält man die Van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion [59]:²¹

$$G_S(\vec{r}, t) = \int P(\vec{r}, t) p(\vec{r}_0) d\vec{r}_0 \quad (2.75)$$

Von ihr zu unterscheiden ist die Van-Hove-Paarkorrelationsfunktion; sie berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{r} zu finden, wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ irgendein Teilchen am Ort \vec{r}_0 war. Im Unterschied zur Selbstkorrelationsfunktion muss es sich dabei jedoch nicht um das gleiche Teilchen handeln.

Die theoretische Beschreibung der Selbstkorrelation ist vergleichsweise einfach, wie in diesem Kapitel gezeigt wurde. Kohärente Streuung von Licht, Röntgenstrahlen oder Neutronen liefert jedoch die Paarkorrelationsfunktion, da in diesen Experimenten nicht zwischen den Streuzentren unterschieden wird. Die Gradienten-NMR ist neben der inkohärenten Neutronenstreuung eine der wenigen Methoden, mittels derer sich die Selbstkorrelationsfunktion bestimmen lässt.²² Davon soll vergleichend im folgenden Abschnitt die Rede sein.

2.2.3 Messmethoden der molekularen Bewegung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden das Modell des *Random Walk* und der Propagator als Mittel zur Beschreibung der molekularen Bewegung eingeführt. Nun sollen die wesentlichen Messmethoden näher vorgestellt werden.

Feldgradienten-NMR

Die Grundidee der Messung von molekularer Bewegung mittels der Kernspinresonanz ist einfach und wurde bereits im Kapitel 2.1.2 kurz skizziert: In einem Magnetfeldgradienten ist die Larmorfrequenz der Kernspins ortsabhängig. Es gilt also $\omega_L = -\gamma (B_0 + \vec{g} \cdot \vec{r})$. Bewegt sich ein Kernspin im Anschluss an einen 90°-Puls innerhalb eines solchen Magnetfeldgradienten, so verändert sich die Winkelgeschwindigkeit, mit der der Kernspin um die Achse des Magnetfelds präzediert, und nach einem Zeitintervall τ ergibt sich für ihn ein zusätzlicher Phasenwinkel

$$\varphi(\tau) = -\gamma \int_0^\tau \vec{g}(t) \cdot \vec{r}(t) dt. \quad (2.76)$$

²¹Paul Callaghan identifiziert in seinem Buch den Propagator direkt mit der Selbstkorrelationsfunktion, die er von der Van-Hove-Korrelationsfunktion unterscheidet. Letztere beschreibt ihm zufolge ausschließlich die Paarkorrelation [28].

²²An weiteren Methoden existieren die Mößbauerspektroskopie, die depolarisierte Lichtstreuung und die forcierte Rayleighstreuung (FRS). In der NMR wird immer dann die Selbstkorrelation gemessen, wenn eine anisotrope Einteilchenwechselwirkung (wie die Zeeman-, die Quadrupolwechselwirkung oder die chemische Verschiebung) dominiert.

2 Theoretische Grundlagen

Dieser Beitrag zur Evolution des Kernspins ist in der Regel irreversibel, die Magnetisierung lässt sich also durch einen zweiten Puls nicht mehr vollständig zu einem Echo refokussieren. Somit lässt sich aus dem Verlust an Magnetisierung auf die Bewegung der Kernspins relativ zum Magnetfeldgradienten schließen [71].

Im Folgenden soll eine Drei-Intervall-Pulsfolge betrachtet werden, wie sie etwa für das Stimulierten Echo verwendet wird. Wählt man hier die Evolutionsdauer τ hinreichend kurz gegenüber der insgesamt bereitgestellten Diffusionszeit t , so kann angenommen werden, dass sich die Position der Spins während der De- und Rephasierungsperioden annähernd nicht verändert, was eine vereinfachte Lösung des Integrals in Gleichung 2.76 ermöglicht. Die durch das Echo gemessene Magnetisierung verringert sich dann aufgrund der Diffusion der Kernspins gemäß der Korrelationsfunktion:

$$M(\tau, t) = M_0 \left\langle e^{-i\varphi(0)} e^{i\varphi(t)} \right\rangle = M_0 \left\langle e^{-i\gamma\vec{g}\tau\vec{r}_0} e^{i\gamma\vec{g}\tau\vec{r}(t)} \right\rangle \quad (2.77)$$

Die spitzen Klammern stehen darin für eine Mittelung über alle Spins in der Probe, die ihre Position innerhalb der Diffusionszeit t jeweils von einem individuellen Ort \vec{r}_0 zu einem Ort $\vec{r}(t)$ verändern. Diese Mittelung lässt sich auch anders schreiben, nämlich indem man über alle Start- und Endpositionen integriert und die Wahrscheinlichkeitsdichten $p(\vec{r}_0)$ und $P(\vec{r}, t)$ berücksichtigt. Die erste Größe beschreibt die räumliche Verteilung der Wahrscheinlichkeit, einen Kernspin ursprünglich am Ort \vec{r}_0 zu finden, die zweite Größe lässt sich mit dem Propagator identifizieren, hier also der Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich dieser Kernspin während der Diffusionszeit t vom Ort \vec{r}_0 zum Ort $\vec{r}(t)$ bewegt [28, 71]:

$$M(\tau, t) = M_0 \int p(\vec{r}_0) \int P(\vec{r}, t) e^{-i\gamma\vec{g}\tau\vec{r}_0} e^{i\gamma\vec{g}\tau\vec{r}} d\vec{r}_0 d\vec{r} \quad (2.78)$$

Dieser Zusammenhang entspricht einer Fouriertransformation der im vorherigen Abschnitt eingeführten Van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion $G_S(\vec{r}, t)$ nach dem Ort.

Sofern die Kernspins gleichmäßig über die Probe verteilt sind und es sich um freie und isotrope Diffusion handelt, ergibt sich als Lösung der Diffusionsgleichung ein gaußförmiger Propagator, wie er in Gleichung 2.71 angegeben wurde:

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(\vec{r}_t - \vec{r}_0)^2}{4Dt}} \quad (2.79)$$

Setzt man diesen Propagator in die Van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion ein und führt man anschließend eine Fouriertransformation nach dem Ort gemäß der Gleichung 2.78 durch, so ergibt sich für den Magnetisierungsabfall infolge der Diffusion:

$$M(\tau, t) = M_0 e^{-\gamma^2 g^2 \tau^2 Dt} \quad (2.80)$$

Das entspricht dem Diffusionsterm in der Gleichung 2.27 für die Magnetisierung beim Stimulierten Echo unter der angenommenen Voraussetzung, dass die Evolutionszeit τ sehr klein gegenüber der Diffusionszeit t ist.

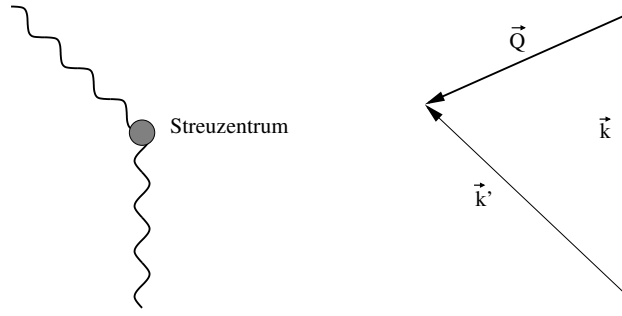


Abbildung 2.12: Links wird die elastische Streuung einer Welle an einem Streuzentrum illustriert, rechts sind für diesen Fall der einfallende Wellenvektor \vec{k} , der Vektor \vec{k}' der gestreuten Welle und der Streuvektor \vec{Q} dargestellt. Erstellt in Anlehnung an eine Vorlage bei Callaghan [28].

An dieser Stelle soll die Abkürzung

$$\vec{Q} = \gamma \vec{g} \tau \quad (2.81)$$

eingeführt werden, die auf den ersten Blick nur die konstanten Größen in den oben aufgeführten Gleichungen zusammenfasst, tatsächlich aber den Blick für eine weitergehende Deutung des beschriebenen Experiments öffnet. Denn mit dieser neuen Größe \vec{Q} schreibt sich die Funktion 2.77:

$$M(\vec{Q}, t) = M_0 \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_0} e^{i\vec{Q}\vec{r}(t)} \right\rangle \quad (2.82)$$

Der Term in den spitzen Klammern ist nun aber gerade identisch mit dem aus der intermediären inkohärenten Streufunktion, wie sie in der Theorie der quasielastischen Neutronenstreuung verwendet wird. Dort bezeichnet \vec{Q} den Impulsübertrag oder Streuvektor, der sich als Differenz zwischen den Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Strahls ergibt (Abb. 2.12). Tatsächlich erhält man auch für das Produkt der Größen $\gamma g \tau$ eine inverse Längeneinheit, wie für einen Wellenvektor:

$$[\gamma g \tau] = 1 \frac{1}{\text{s T}} 1 \frac{\text{T}}{\text{m}} 1 \text{ s} = 1 \frac{1}{\text{m}} \quad (2.83)$$

Es ist daher erfolgreich vorgeschlagen worden, auch im Fall der Gradienten-NMR von einem »generalisierten Streuvektor« \vec{Q} zu sprechen [28, 59]. Genau wie bei der Neutronenstreuung definiert diese Größe demnach auch in der Gradienten-NMR die Längenskala, auf der das Experiment sensitiv für Diffusionsprozesse ist. Das wird klar deutlich, wenn man die Gleichung 2.80 unter Verwendung des generalisierten Streuvektors neu schreibt:

$$M(\vec{Q}, t) = M_0 e^{-\vec{Q}^2 D t} \quad (2.84)$$

2 Theoretische Grundlagen

Das Produkt Dt ist proportional zum mittleren Verschiebungsquadrat. Je größer hier also der generalisierte Streuvektor \vec{Q} gewählt wird, auf einer desto kleineren Längenskala können Diffusionsprozesse gemessen werden. Um die Diffusion von Wasser innerhalb eines begrenzten Bereiches zu messen, werden in der NMR also große Gradienten benötigt. Die alternative Wahl einer langen Evolutionszeit τ kollidiert hingegen mit der Begrenzung durch die transversale Relaxation sowie der Voraussetzung $\tau \ll t$.

Wie später im Kapitel 4.4 noch näher erläutert wird, ist die Gradienten-NMR trotz des Einsatzes großer Feldgradienten hin zu großen Beträgen von \vec{Q} , also kleinen Längenskalen, begrenzt. Das gilt noch stärker hinsichtlich der Zeitskala, auf der Diffusionsprozesse gemessen werden können. Pulsabstände kürzer als wenige Millisekunden sind hier nicht sinnvoll einzustellen. Daher bildet die quasielastische Neutronenstreuung eine gute Ergänzung zur Gradienten-NMR. Sie ermöglicht Bewegungsmessungen auf kleineren Zeit- und Längenskalen [30, 59].

Neutronenstreuung

Bereits im vorherigen Abschnitt 2.2.2 klang kurz an, dass inkohärente Streuung Voraussetzung für die Messung der Selbstkorrelation ist. Protonen sind in guter Näherung inkohärente Streuer. Das macht wasserstoffhaltige Substanzen gut geeignet, um die Selbstkorrelation mittels Neutronenstreuung zu bestimmen. Bei praktisch allen anderen Isotopen – auch bereits für Deuterium – ist hingegen der Wirkungsquerschnitt für kohärente Streuung wesentlich größer als der für inkohärente Streuung und kann deshalb nicht mehr vernachlässigt werden.²³ Eine Möglichkeit, in diesen Fällen zwischen inkohärenter und kohärenter Streuung und somit zwischen Selbst- und Paarkorrelation zu unterscheiden, stellt die Polarisationsanalyse dar, wie sie etwa am Spektrometer D7 des *Institut Laue-Langevin (ILL)* in Grenoble zur Verfügung steht.²⁴

Gemessen wird bei der quasielastischen Neutronenstreuung der dynamische Strukturfaktor $S(\vec{Q}, \omega)$. Er besteht im praktischen Experiment aus Beiträgen der kohärenten Streuung ($S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega)$) und der inkohärenten Streuung ($S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$) [206]:

²³Die folgende Tabelle listet die Wirkungsquerschnitte für inkohärente Streuung (σ_{inc}), kohärente Streuung (σ_{coh}) und Absorption (σ_{abs}) bei der Neutronenstreuung auf [184]. Alle Werte in Barn (100 fm²):

Isotop	σ_{coh}	σ_{inc}	σ_{abs}
¹ H	1,76	80,27	0,33
² D	5,59	2,05	0,00
¹² C	5,56	0	0,00
¹⁶ O	4,23	0	0,00

²⁴Nähere Informationen über das Spektrometer finden sich auf den Seiten des ILL: <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d7> (Stand 4. 2. 2012).

2.2 Modelle und Messmethoden der molekularen Bewegung

$$S_{\text{exp}}(\vec{Q}, \omega) = \sigma_{\text{coh}} S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{\text{inc}} S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) \quad (2.85)$$

Im Folgenden soll aus den genannten Gründen immer nur der Anteil aus der inkohärenten Streuung betrachtet werden, bei der die interferierenden Teilwellen an demselben Kern gestreut werden. Hierfür gilt [59, 206]:

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \int \sum_{j=1}^N \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j(0)} e^{i\vec{Q}\vec{r}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} d\omega \quad (2.86)$$

Man sieht leicht, dass der dynamische Strukturfaktor über eine Fouriertransformation nach der Zeit mit der intermediären Streufunktion

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j(0)} e^{i\vec{Q}\vec{r}_j(t)} \right\rangle \quad (2.87)$$

verknüpft ist, die wiederum durch eine räumliche Fouriertransformation aus der Van-Hove-Korrelationsfunktion hervorgeht. Daher kann von dem gemessenen dynamische Strukturfaktor $S(\vec{Q}, \omega)$ durch eine räumliche und zeitliche inverse Fouriertransformation auf die zugrunde liegende Korrelationsfunktion und somit auf den Bewegungsprozess geschlossen werden. Das folgende Schaubild verdeutlicht die Zusammenhänge:

$$\begin{array}{c} \text{Van-Hove-Korrelationsfunktion } G(\vec{r}, t) \\ \Downarrow \quad \text{Fouriertransformation nach dem Ort} \\ \text{Intermediäre Streufunktion } S(\vec{Q}, t) \\ \Downarrow \quad \text{Fouriertransformation nach der Zeit} \\ \text{Dynamischer Strukturfaktor } S(\vec{Q}, \omega) \end{array}$$

Auf allen Ebenen wäre im Allgemeinen der kohärente und der inkohärente Anteil der Streuung zu berücksichtigen, hier soll jedoch weiterhin nur die Selbstkorrelation und damit jeweils der inkohärente Anteil betrachtet werden. Die Van-Hove-Korrelationsfunktion für diesen Fall lässt sich wiederum aufspalten in eine zeitabhängige Komponente, die mit der Zeit auf null abfällt, und eine zeitunabhängige Komponente [59]:

$$G_s(\vec{r}, t) = G'_s(\vec{r}, t) + G_s(\vec{r}, \infty) \quad (2.88)$$

Dementsprechend erhält man auch für die intermediäre inkohärente Streufunktion einen zeitabhängigen Term und einen nur von \vec{Q} abhängigen, zeitunabhängigen Plateauwert $A_0(\vec{Q})$:

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) = S'_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) + A_0(\vec{Q}) \quad (2.89)$$

Schließlich liefert eine Fouriertransformation auch für den dynamischen Strukturfaktor zwei Summanden:

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = S'_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) + A_0(\vec{Q}) \delta(\omega) \quad (2.90)$$

2 Theoretische Grundlagen

Der erste Summand stellt den quasielastischen Anteil dar. Die spektrale Verteilung dieser Komponente stellt einen Zugang zu den charakteristischen Zeiten der Bewegung zur Verfügung. Der zweite Summand enthält den elastischen Anteil $A_0(\vec{Q})$; er wird deshalb auch als *Elastischer Inkohärenter Strukturfaktor (EISF)* bezeichnet und liefert Informationen über die Struktur, die sich aus allen Positionen ergibt, die ein untersuchtes Teilchen während seiner Bewegung und der Zeitdauer des Experiments einzunehmen vermag [59]. Der EISF lässt sich auch aus dem Verhältnis der inkohärenten Streufunktionen bei $t = 0$ und im Grenzfall sehr langer Beobachtungszeiten bestimmen [71, 182]:

$$A_0(\vec{Q}) = EISF = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{S_{\text{inc}}(\vec{Q}, t)}{S_{\text{inc}}(\vec{Q}, 0)} \quad (2.91)$$

Für uneingeschränkte Translationsdiffusion, die der Diffusionsgleichung gehorcht, zerfällt die intermediäre inkohärente Streufunktion exponentiell

$$S_{\text{inc}}^{\text{Trans}}(\vec{Q}, t) = e^{-Q^2 Dt} \quad (2.92)$$

und der EISF ist null; die Teilchen streben im Langzeitlimit zu einer Gleichverteilung im Raum. Bei einer Rotationsbewegung und hier konkret im Sonderfall molekularer Reorientierung zwischen N möglichen Positionen auf einem Kreis vom Radius a gilt hingegen [59]:

$$EISF_{\text{n-Platz}}^{\text{Rot}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\sin \left[2 Q a \sin \left(\frac{\pi j}{N} \right) \right]}{2 Q a \sin \left(\frac{\pi j}{N} \right)} \quad (2.93)$$

Für $Q \rightarrow \infty$ folgt daraus, dass der EISF gegen $1/N$ strebt. Aus dem Betrag des EISF lässt sich demnach auf die Anzahl der möglichen Orientierungen im Raum schließen.

Stimuliertes Echo bei Deuteronen

Das Stimulierte Echo lässt sich nicht nur im magnetischen Feldgradienten einsetzen, um die Translationsdiffusion zu messen, auch in der Deuteronen-NMR kann es verwendet werden, um Bewegungsprozesse zu untersuchen. Im Abschnitt 2.1.3 wurde dargelegt, wie die Quadrupolfrequenz ω_Q von der Orientierung des elektrischen Feldgradiententensors – und damit näherungsweise auch der O–D-Bindungsachse – relativ zum äußeren Magnetfeld abhängt (Gleichung 2.46). Ändert sich nun die Orientierung einer Bindungsachse mit der Zeit, so wird auch die Quadrupolfrequenz zeitabhängig.

Die Quadrupolwechselwirkung ist wie die Zeemanwechselwirkung eine anisotrope Einteilchenwechselwirkung. Eine Pulsfolge aus drei 90° -Pulsen mit der Evolutionszeit τ zwischen den ersten beiden Pulsen und der Mischzeit t_m zwischen dem zweiten

und dritten Puls bewirkt ganz analog zur Protonen-NMR auch bei Deuteronen ein Stimuliertes Echo. Sofern die Bedingung $\tau \ll t_m$ erfüllt ist und somit die Bewegung vor dem zweiten und nach dem dritten Puls ebenso wie die Relaxation vernachlässigt werden kann, folgt für die Echoamplitude [182]:

$$M(\tau, t) = M_0 \left\langle e^{-i\omega_Q(0)\tau} e^{i\omega_Q(t)\tau} \right\rangle \quad (2.94)$$

Das Experiment verknüpft also gerade die Orientierung der Molekülbindung zu einem Zeitpunkt $t = 0$ mit der Orientierung zu einem späteren Zeitpunkt t . Die spitzen Klammern stehen für eine Ensemblemittelung über die Probe. Alternativ lässt sich dieser Zusammenhang auch in Form einer Integration über alle möglichen Orientierungen beziehungsweise Frequenzen zu Beginn und am Ende der Mischzeit schreiben:

$$M(\tau, t) = M_0 \iint e^{-i\omega_Q(0)\tau} e^{i\omega_Q(t)\tau} P(\omega_Q(0), 0; \omega_Q(t), t) d\omega_Q(0) d\omega_Q(t) \quad (2.95)$$

Anstelle des Propagators bei der Feldgradienten-NMR, muss in diesem Fall die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\omega_Q(0), 0; \omega_Q(t), t)$ berücksichtigt werden. Sie beschreibt die Verteilung der Wahrscheinlichkeit, dass ein und derselbe Kernspin anfangs die Frequenz $\omega_Q(0)$ und später zum Zeitpunkt t_m gerade die Frequenz $\omega_Q(t)$ besitzt.

Misst man nun das Stimulierte Echo für Deuteronen beispielsweise im kristallinen Eis, so geht die Amplitude nicht – oder nur infolge der longitudinalen Relaxation – auf null zurück. Woran liegt das? Die verbleibende Restkorrelation wird dadurch bedingt, dass die mögliche Ausrichtung der Molekülachse nach einer Reorientierung im Kristall nicht beliebig ist. Vielmehr gibt es nur eine bestimmte Anzahl möglicher Orientierungen, die – analog zum EISF bei der Inkohärenten Neutronenstreuung – für eine zeitlich konstante Komponente in der Korrelationsfunktion sorgt. Das lässt sich gut anhand der Bewegung von Wassermolekülen in der hexagonalen Eisstruktur erklären [73]: Die Wassermoleküle sind hier tetraedrisch im Kristall gebunden. Im Zuge einer reinen Reorientierung sind vier mögliche Anordnungen für das Molekül zugänglich, entsprechende Punktdefekte im Gitter vorausgesetzt. Eine dieser vier Anordnungen ist aber gerade die anfängliche Orientierung. Mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/4$ ist das Molekül also nach einer Reorientierung wieder in der Ausgangslage anzutreffen.²⁵ Dementsprechend verbleibt die Magnetisierung bedingt durch diese Restkorrelation auf einem Plateauwert von einem Viertel der ursprünglichen Magnetisierung. Das gilt jedenfalls dann, wenn die Evolutionszeit

²⁵Tatsächlich misst man im hexagonalen Eis einen biexponentiellen Zerfall der Magnetisierung. Die erste, schnelle Komponente charakterisiert den beschriebenen Prozess. Die Magnetisierung zerfällt also auf $1/4$. In einem zweiten, langsameren Prozess zerfällt die Magnetisierung jedoch weiter auf $1/7$, was sich aus der Möglichkeit erklärt, dass ein Wassermolekül nach einer Reorientierung einen Translationsschritt verbunden mit einer weiteren Reorientierung vollzieht. Auf dieser längeren Zeitskala stehen dem Wassermolekül insgesamt sieben mögliche Anordnungen offen [73].

2 Theoretische Grundlagen

τ hinreichend groß gewählt wurde, dass das Experiment empfindlich genug für entsprechend kleine Reorientierungen ist. Der Plateauwert oder Endzustand ist dann wie folgt definiert [73, 182]:

$$M_\infty(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{M(\tau, t)}{M(\tau, 0)} \quad (2.96)$$

Häufig finden sich auch Auftragungen des zu einer gewissen Zeit t erreichten Endzustandes über der Evolutionszeit τ . Auf diese Weise lässt sich untersuchen, wie sich die Geometrie der Bewegung zu verschiedenen Zeiten t ändert. Im oben beispielhaft dargestellten Fall von nur genau N zugänglichen Orientierungen würde der Endzustand für große τ um den Wert $1/N$ oszillieren [73, 182]:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} M_\infty(\tau) = \frac{1}{N} \quad (2.97)$$

Für eine weitere Auswertung ist oft auch die Korrelationszeit τ_c des Bewegungsprozesses von Interesse. Der genaue Verlauf der Funktion $M(\tau, t)$ kann in der Deuteronen-NMR wegen des komplizierten Zusammenhangs zwischen der Frequenz ω_Q und dem Winkel θ in der Regel nicht analytisch, sondern nur mehr numerisch berechnet werden [59]. Häufig folgt der Abfall der Echoamplitude auf den Plateauwert jedoch einer gestreckt exponentiellen Funktion mit dem Streckungsparameter β_{KWW} [182]:

$$M(\tau, t) = M_0 (1 - M_\infty(\tau)) e^{-(t/\tau_c)^\beta_{\text{KWW}}} + M_\infty(\tau) \quad (2.98)$$

Für eine Reorientierung zwischen N gleich wahrscheinlichen Orientierungen sollte der Abfall hingegen rein monoexponentiell und β_{KWW} somit gleich eins sein [59].

Analogien

In der Zusammenschau aller drei bisher vorgestellten Messmethoden der molekularen Bewegung fällt die strukturelle Ähnlichkeit der jeweiligen Korrelationsfunktionen (Gleichungen 2.77, 2.87, 2.94) auf. In jedem Fall wird eine Phasenkorrelationsfunktion vom Typ

$$S \sim \left\langle e^{-i\varphi(0)} e^{i\varphi(t)} \right\rangle \quad (2.99)$$

gemessen [59]. Die Phase ergibt sich bei den NMR-Messungen mittels des Stimulierten Echos aus der Position beziehungsweise der Orientierung während der beiden Zeitintervalle von der Dauer τ zu Beginn und am Ende des Experiments:

$$\varphi(t) = \gamma \vec{g} \tau \vec{r}(t) \quad (\text{Gradienten-NMR}) \quad (2.100)$$

$$\varphi(t) = \omega_Q(t) \tau \quad (\text{Deuteronen-NMR}) \quad (2.101)$$

Bei der Neutronenstreuung bewirkt die Streuung eine Phasenverschiebung:

$$\varphi(t) = \vec{Q} \vec{r}(t) \quad (2.102)$$

Da das Produkt $\gamma \vec{g} \tau$, wie oben dargestellt, unter der einzigen Bedingung $\tau \ll t$ mit einem generalisierten Streuvektor \vec{Q} identifiziert werden kann, sind die Korrelationsfunktionen der Gradienten-NMR und der Inkohärenten Neutronenstreuung prinzipiell identisch [59]. Die Messmethoden weichen lediglich hinsichtlich des jeweils erreichbaren Messbereichs voneinander ab und ergänzen sich somit gegenseitig: Während die Neutronenstreuung einen Bereich mit sehr kurze Zeiten ($10^{-12} \text{ s} < t < 10^{-8} \text{ s}$) und kleiner Längenskala ($10^{-2} \text{ \AA}^{-1} < Q < 10 \text{ \AA}^{-1}$) abdeckt, misst die Gradienten-NMR Bewegungsprozesse auf einer größeren Zeit- ($10^{-3} \text{ s} < t < 10 \text{ s}$) und Längenskala ($10^{-6} \text{ \AA}^{-1} < Q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) [30]. Detailliertere Überlegungen zum Messbereich der statischen Gradienten-NMR finden sich in Kapitel 4.4.

Die Korrelationsfunktion für das Stimulierte Echo bei Deuteronen ist den entsprechenden Funktionen der anderen beiden Messmethoden zumindest strukturell sehr ähnlich: Wo in der Neutronenstreuung die Wahl des Streuvektors \vec{Q} darüber entscheidet, wie empfindlich das Experiment auf Bewegung ist, wird diese Rolle beim Stimulierten Echo durch die Evolutionszeit τ übernommen. Ein lange Evolutionszeit ermöglicht genau wie ein großer Streuvektor die Messung kleiner Reorientierungen beziehungsweise Verschiebungen. Damit ist der entscheidende Unterschied angesprochen: Die Deuteronen-NMR misst nur die Orientierungskorrelation, Neutronenstreuung und Gradienten-NMR messen dagegen die Korrelation hinsichtlich der Position. Eine reine Translationsbewegung ist mittels des Stimulierten Echos bei Deuteronen nicht nachweisbar.²⁶

Eine weitere Analogie ergibt sich zwischen dem Endzustand $M_\infty(\tau)$ in der Deuteronen-NMR und dem Elastischen Inkohärenten Strukturfaktor (EISF) in der Neutronenstreuung. Beide Größen oszillieren bei langen Evolutionszeiten τ beziehungsweise großen Streuvektoren Q im zuvor betrachteten Fall der nur begrenzt möglichen Reorientierung um den Wert $1/N$. Die Anzahl N an möglichen Orientierungen lässt sich also aus beiden Experimenten bestimmen. Fleischer und Fujara halten es deshalb für angemessen, in der NMR nicht nur von einem generalisierten Streuvektor \vec{Q} zu sprechen, sondern den Endzustand $M_\infty(\tau)$ auch als generalisierten EISF zu bezeichnen [59].

²⁶Weiterhin kann in der Deuteronen-NMR aufgrund des Quadrats der Cosinusfunktion in der Gleichung für die Quadrupolfrequenz 2.46 nicht zwischen einer Orientierung und der genau umgekehrten Orientierung unterschieden werden. Andererseits vermögen NMR-Messungen durch die Wahl geeigneter Pulsfolgen Sinus- und Cosinus-Korrelationsfunktionen getrennt zu liefern [59].

Diffusion in begrenzten Geometrien

Gibt es einen solchen generalisierten EISF auch in der Gradienten-NMR? Die Antwort lautet ja. Die Definition kann in Analogie zur Gleichung 2.96 und unter Verwendung des generalisierten Streuvektors $\vec{Q} = \gamma \vec{g} \tau$ erfolgen:

$$M_{\infty}(\vec{Q}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{M(\vec{Q}, t)}{M(\vec{Q}, 0)} \quad (2.103)$$

Bei uneingeschränkter Diffusion und damit einem gaußförmigen Propagator fällt die gemessene Magnetisierung bei großen Zeiten t gemäß Gleichung 2.84 exponentiell auf null ab. Ist die Bewegung der Moleküle hingegen eingeschränkt, so ist der Propagator nur für kurze Zeiten annähernd gaußförmig. Nach hinreichend langen Zeiten werden die Moleküle dagegen mehrfach an den Grenzflächen der einschränkenden Geometrie reflektiert worden sein. Sie verlieren dadurch gewissermaßen die Erinnerung an ihren Ausgangsort und der Propagator $P(\vec{r}_t, t)$ geht dadurch in die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{r}_t)$ über, ein Teilchen irgendwo im zugänglichen Raum zu finden [28, 117].

Unter diesen Umständen geht die Magnetisierung $M_{\infty}(\vec{Q})$ auch nach langen Zeiten nicht auf null zurück, lässt man den Einfluss der Relaxation unbeachtet. Stattdessen erreicht sie einen zeitunabhängigen Wert, der sich unter Verwendung von Gleichung 2.78 wie folgt schreiben lässt:

$$M_{\infty}(\vec{Q}) = \iint p(\vec{r}_0) p(\vec{r}_t) e^{i\vec{Q}(\vec{r}_t - \vec{r}_0)} d\vec{r}_t d\vec{r}_0 \quad (2.104)$$

$$= \int p(\vec{r}_0) e^{-i\vec{Q}\vec{r}_0} d\vec{r}_0 \int p(\vec{r}_t) e^{i\vec{Q}\vec{r}_t} d\vec{r}_t \quad (2.105)$$

$$= F^*(\vec{Q}) F(\vec{Q}) = |F(\vec{Q})|^2 \quad (2.106)$$

Aus diesem Zusammenhang lässt sich ablesen, dass sich als Endzustand $M_{\infty}(\vec{Q})$ gerade das Betragsquadrat des Formfaktors $F(\vec{Q})$ der Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{r}_0)$ ergibt, die die eingrenzende Geometrie beschreibt. Der Formfaktor entspricht in optischen Streuexperimenten dem Beugungsbild, er berechnet sich durch eine räumliche Fouriertransformation aus der Wahrscheinlichkeitsdichte. Hier wird also nochmals die Analogie der Feldgradienten-NMR zu Streuexperimenten offenbar.

Theoretisch lässt sich also aus dem gemessenen Endzustand auf die eingrenzende Geometrie schließen, das Experiment könnte somit auch als bildgebendes Verfahren dienen, mit der Einschränkung allerdings, dass durch die Quadrierung und Betragsbildung die Phaseninformation verloren geht [28]. Auch in der Optik sind gemäß dem Babinetschen Theorem die Beugungsbilder von Spalt und Strichblende identisch, so dass hier nicht ohne weiteres auf das beugende Objekt geschlossen werden kann.

Der Beugung an einem Einzelspalt als optischem Analogon entspricht in der Gradienten-NMR im Langzeitlimit gerade die Diffusion zwischen zwei planparallelen Platten oder – in drei Dimensionen – innerhalb eines rechteckigen Kastens.

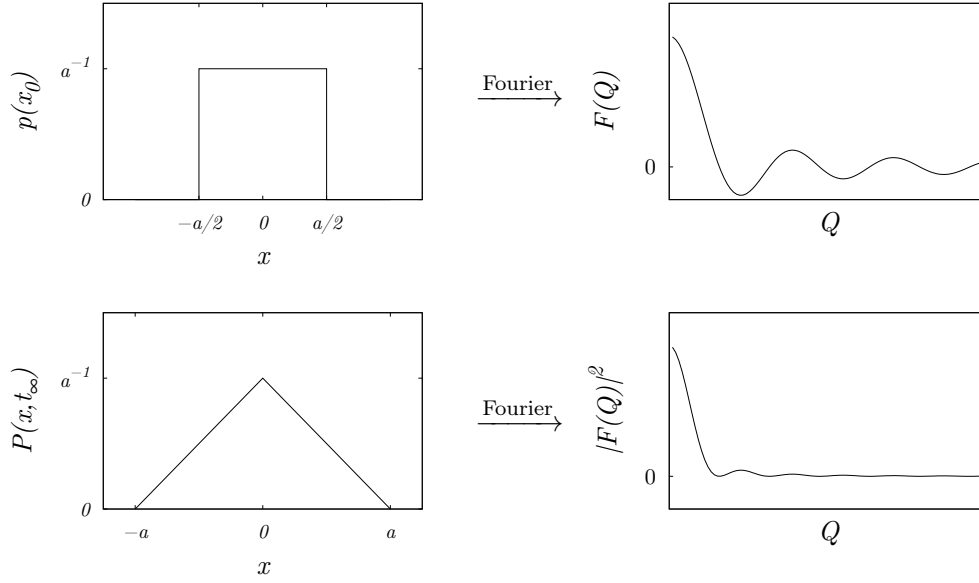


Abbildung 2.13: Bei Diffusion in einschränkenden Geometrien, hier innerhalb einer rechteckigen Box mit Kantenlänge a , misst man auch nach langen Zeiten t_∞ einen von null verschiedenen Endzustand $M_\infty(\vec{Q})$. Dieser Endzustand ist nichts anderes als das Betragsquadrat $|F(Q)|^2$ der Fouriertransformation der Dichtefunktion $p(x_0)$, die die eingrenzende Geometrie beschreibt. Der Endzustand ist weiterhin direkt die Fouriertransformation des Propagators $P(x, t_\infty)$ nach unendlich langen Zeiten; er entspricht weiterhin in diesem Fall, wenn man nur eine Dimension betrachtet, gerade dem Beugungsbild eines Einzelspalts. Die Abbildung wurde nach einer Vorlage bei Callaghan erstellt [28].

Abbildung 2.13 illustriert diesen Fall. Die Wahrscheinlichkeitsdichte zwischen den parallelen Wänden bei $x = -a/2$ und $a/2$ ist hier konstant. Der Propagator nimmt jedoch nach außen hin ab: Nur wenige Moleküle, die sich ursprünglich am linken oder rechten Rand aufgehalten haben, können um die maximale Strecke a nach links oder rechts diffundieren, ehe sie auf die reflektierende Wand treffen. Als Fouriertransformierte der Rechteckfunktion erhält man für den Formfaktor die Sinc-Funktion und dementsprechend für diesen Spezialfall als Endzustand der Magnetisierung [28]:

$$M_\infty(\vec{Q}) = \left| \text{sinc}(\vec{Q} \vec{a}/2) \right|^2 = \frac{4 \sin^2(\vec{Q} \vec{a}/2)}{(\vec{Q} \vec{a})^2} \quad (2.107)$$

In der Praxis sind die sich ergebenden Oszillationen nicht nur durch die quadratische Funktion im Nenner, sondern zusätzlich durch den Einfluss der transversalen Relaxation gedämpft und somit kaum messbar. Dementsprechend ähnelt die Funktion einem exponentiellen Abfall, was einen Rückschluss auf die eingrenzende Geometrie

2 Theoretische Grundlagen

in der Praxis meist unmöglich macht (vgl. Kap. 4.5.3).

Ohnehin wurde bisher nur das Verhalten im Langzeitlimit $t \rightarrow \infty$ betrachtet. Da sich die gemessene Echoamplitude aber grundsätzlich aus der Fouriertransformation der Van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion ergibt, kann sie auch im allgemeinen Fall vorhergesagt werden, sofern der Propagator und die anfängliche Wahrscheinlichkeitsdichte für den Diffusionsprozess bekannt sind (Kap. 2.2.3). Der Propagator lässt sich für einige einfache Geometrien durch das Lösen der Diffusionsgleichung bei den entsprechenden Randbedingungen erhalten. Das Buch von Callaghan listet solche Lösungen auf der Grundlage einer Arbeit von Tanner und Stejskal für die Diffusion in einfachen Kästen oder Kugeln auf [28, 202].

Die Funktionen sind unübersichtlich und hier deshalb nicht wiedergegeben. Sie lassen sich jedoch unter bestimmten Aspekten vereinfachen: Im Grenzfall kurzer Zeiten $t \ll a^2/2D$, solange die Moleküle also im Mittel noch keine reflektierende Wand erreichen, ergibt sich für die Diffusion in Würfeln mit der Seitenlänge a ein Echoabfall wie bei freier Diffusion (Vgl. Gleichung 2.84):

$$M(\vec{Q}, t)/M_0 = e^{-\vec{Q}^2 Dt} \quad (2.108)$$

Auf langen Zeitskalen $t \gg a^2/2D$ erhält man dagegen den oben angegebenen Zusammenhang (Gleichung 2.107). Letzterer kann bei nicht zu großen Gradienten ($Qa \ll 1$) durch eine Reihenentwicklung weiter vereinfacht werden, so dass folgender Ausdruck verbleibt [28]:

$$M_\infty(\vec{Q}) \approx 1 - \frac{1}{12} (\vec{Q} \vec{a})^2 \quad (2.109)$$

Diese Parabelfunktion wiederum ähnelt bei kleinen Werten von Q einem exponentiellen Abfall:

$$M_\infty(\vec{Q}) \approx e^{-\vec{Q}^2 \frac{a^2}{12}} \quad (2.110)$$

Der in eingeschränkten Geometrien gemessene Abfall lässt sich also selbst im Langzeitlimit noch annähernd durch eine Exponentialfunktion beschreiben. Man identifiziert unter diesen Umständen fälschlicherweise den Term $a^2/12$ mit dem Term Dt in der Gleichung 2.84. Der erhaltene Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{app}} = \frac{a^2}{12t} \quad (2.111)$$

ist dann jedoch nur ein »scheinbarer« (*apparent*), der mit der Beobachtungszeit t ansteigt.

Vergleichbare Überlegungen führen im Fall der Diffusion, die durch eine Kugel mit Radius R begrenzt wird, im Langzeitlimit zu einem scheinbaren exponentiellen Zerfall der Form

$$M_\infty(\vec{Q}) \approx e^{-\vec{Q}^2 \frac{R^2}{5}}, \quad (2.112)$$

2.2 Modelle und Messmethoden der molekularen Bewegung

der seinerseits fälschlicherweise als Diffusion mit einem scheinbaren Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{app}} = \frac{R^2}{5t} \quad (2.113)$$

interpretiert werden könnte [28, 117].

Mittels eines Stimulierten Echos im statischen Feldgradienten gemessene, scheinbare Diffusionskoeffizienten, die sich abhängig von der gewählten Evolutionszeit τ und somit vom generalisierten Streuvektor \vec{Q} für das gleiche System ändern, bildeten den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung.

3 Forschungsstand und Fragestellung

3.1 Wasser in kleinen Poren

Der Phasenübergang vom flüssigen zum festen Aggregatzustand, vulgo das Gefrieren, lässt sich für eine größere Menge Wasser gut mittels der magnetischen Kernspinresonanz detektieren: Das Zeitsignal fällt im Festkörper deutlich schneller ab als in der Flüssigkeit, im Frequenzspektrum wird das Signal entsprechend breiter. Dieser Zusammenhang wird in der Praxis zum Beispiel genutzt, um die Temperaturmessung eines Spektrometers zu kalibrieren. Kühlt man wasserbeladene Zeolithe unter 273 K ab, tritt dieser Effekt nicht auf. Das Signal im Spektrum bleibt schmal, das Wasser gefriert bei dieser Temperatur offenbar nicht. Auch in anderen Systemen, bei denen das Wasser in kleinen Poren eingeschlossen ist, beobachtet man das Ausbleiben der Hinweise auf einen Phasenübergang bei 0°C. In kleinen Poren lässt Wasser sich unterkühlen, ehe es gefriert. Was aber sind kleine Poren?

Gemäß einer Definition der IUPAC werden mikro-, meso- und makroporöse Materialien unterschieden. Die Grenze zwischen mikro- und mesoporösen Materialien liegt demnach bei einem Porendurchmesser von zwei Nanometern, die zwischen Meso- und Makroporen bei 50 Nanometern [84, 109]. Zeolithe sind nach dieser Definition mikroporös.

Die Klassifikation scheint willkürlich, orientiert sich jedoch an den maßgeblichen Wechselwirkungen: In den Mikroporen sind die Oberflächenkräfte dominant, selbst am Mittelpunkt der Poren wirken diese Kräfte noch wesentlich auf die Moleküle [109]. Sowohl das Relaxations- wie das Diffusionsverhalten werden durch die Wechselwirkung zwischen den Gastmolekülen und den Porenwänden bestimmt. Es liegt nahe, dass sich die besondere Struktur und Ladungsverteilung in den Zeolithporen auf das Wasser in den Hohlräumen auswirkt, dass das Verhalten von Wasser in Zeolithen also nur sehr bedingt mit dem von Wasser in Material mit vergleichbarer Porengröße aber anderer Struktur und Zusammensetzung übereinstimmt.

Der Effekt, dass Wasser sich unterhalb des Gefrierpunkts bei Normalbedingungen kühlen lässt, ohne zu erstarren, tritt jedoch auch in größeren Poren auf. Er ist eine Folge der zwischenmolekularen Kräfte an einer gekrümmten Oberfläche, hier der Grenzfläche zwischen Eis und dem umgebenden flüssigen Wasser.

William Thomson, der spätere Lord Kelvin, beschrieb 1871 die Abweichung des Dampfdrucks über einer gekrümmten Oberfläche von dem über einer ebenen Oberfläche bei derselben Temperatur [204]. Eine gekrümmte Oberflächen besitzt Wasser in dünnen Kapillaren, wie sie beispielsweise in Pflanzen vorkommen, aber

3 Forschungsstand und Fragestellung

mit anderem Vorzeichen auch als Tropfen. Die Kelvingleichung gibt an, wie der Dampfdruck bedingt durch die Grenzflächenspannung bei kleinerem Radius steigt.

Später wurde Thomsons Überlegung ausgeweitet auf gekrümmte Grenzflächen zwischen festen und flüssigen Phasen. Die sogenannte Gibbs-Thomson-Gleichung gibt an, wie stark der Gefrierpunkt (T) bei einer Flüssigkeit mit gekrümmter Oberfläche (Krümmungsradius r) verglichen mit dem bei einer ebenen Oberfläche (T_0) verringert wird:

$$\Delta T = T - T_0 = -\frac{2\sigma T_0}{r\rho H_S} \quad (3.1)$$

Es sind in dieser Gleichung σ die Oberflächenspannung, ρ die Dichte der festen Phase und H_S die spezifische Schmelzenthalpie des Stoffes. Die Gleichung existiert auch in anderen Schreibweisen. Hier beschreibt sie, wie die Gefrierpunktniedrigung mit kleinerem Radius ansteigt. Anhand einer einfachen Modellvorstellung kann man das Verhalten nachvollziehen, wenn man Moleküle unmittelbar an einer kugelförmig gekrümmten Oberfläche betrachtet: Aufgrund der Geometrie sind diese Moleküle hier weniger stark an benachbarte Moleküle innerhalb der Kugel gebunden, als das bei einer ebenen Oberfläche der Fall wäre. Der Festkörper schmilzt bereits bei niedrigeren Temperaturen.

Bleibt man im Bild dieses Modells, sind deutliche Auswirkungen des Effekts nur dann zu erwarten, wenn der Krümmungsradius den Größenbereich weniger Molekülabstände erreicht. Tatsächlich haben Liu et al. die Gefrierpunktniedrigung von Wasser in dünnen Glaskapillaren mit Radien zwischen 3 μm und 87 μm gemessen. Erst bei Radien von wenigen Mikrometern wurde eine deutliche Gefrierpunktniedrigung (um einige 10 Millikelvin) gemessen [139]. Auf der rechten Seite der Gleichung 3.1 finden sich abgesehen vom Krümmungsradius r nur Naturkonstanten. Die Gleichung lässt sich somit vereinfacht schreiben, $\Delta T = -\frac{K_{GT}}{r}$. Für die Gibbs-Thomson-Konstante K_{GT} erhielten Liu et al. aus einem Fit an die experimentellen Daten den Wert $K_{GT}=5\cdot 10^{-8}\text{ K m} = 500\text{ K \AA}$. Näherliegender mag es erscheinen, die Naturkonstanten in die Gleichung 3.1 einzusetzen und daraus die Gibbs-Thomson-Konstante für Wasser zu bestimmen. Allein dass verschiedene Autoren aktueller Veröffentlichungen hier auf voneinander abweichende Werte kommen, deutet auf eine gewisse Problematik hin:¹ Sowohl die Oberflächenspannung wie die Dichte und die Schmelzenthalpie sind strenggenommen temperaturabhängig. Es ist mithin

¹Overloop et al. benutzen einen Wert $K_{GT}=4,72\cdot 10^{-8}\text{ K m}$ [157], Tinka Spehr bezieht sich auf andere Veröffentlichungen und nennt den Wert $K_{GT}=5,24\cdot 10^{-8}\text{ K m}$, weist aber auf die Problematik dieses Wertes hin [193]: »[...] the use of K_{GT} can only be a rough estimation since it does not take into account the temperature dependence of the involved constants.« Denselben Wert benutzen auch Morishige et al.; sie berechnen ihn aus einer Oberflächenspannung von $\sigma = 0,032\text{ J/m}^2$, einer Dichte von $\rho = 1000\text{ kg/m}^3$ und einer spezifischen Schmelzenthalpie von $H_S = 334\text{ kJ/kg}$ [152]. Hansen et al. bestimmen die Konstante wiederum experimentell zu $K_{GT}=(4,948 \pm 0,196) \cdot 10^{-8}\text{ K m}$ [84].

gar nicht so einfach, die passenden Werte einzusetzen. Aus einer Oberflächenspannung von $\sigma = 0,0291 \text{ J/m}^2$ zwischen Eis und Wasser,² einer Dichte für Eis I_c von $\rho = 930 \text{ kg/m}^3$ und einer spezifischen Schmelzenthalpie für Eis von $H_S = 334 \text{ kJ/kg}$ berechnet sich beispielsweise der Wert $K_{GT} = 5,11 \cdot 10^{-8} \text{ K m} = 511 \text{ K \AA}$.

Wie auch immer ein möglichst korrekter Wert lauten mag, allein aus dessen Größenordnung wird deutlich, dass die Schmelztemperatur sich erst bei Porenradien im Nanometerbereich deutlich ändert. Fraglich ist allerdings, ob die Beschreibung durch die Gibbs-Thomson-Gleichung noch zutreffend ist, wenn die Poren noch kleiner werden und wie bei den Zeolithen die Größenordnung weniger Ångström erreichen.

Overloop et al. haben 1993 Wasser in Silikagel sowie in porösem Glas mit Porendurchmessern zwischen 242 \AA und 60 \AA mittels magnetischer Kernspinresonanz bei unterschiedlichen Beladungen untersucht. In einer ersten Veröffentlichung teilen sie mit, dass die longitudinale Relaxation (T_1) biexponentielles Verhalten zeige und die transversale Relaxation (T_2) gar aus vier Komponenten bestehe [156]. Letzteres vermögen die Autoren nicht zu deuten, der Verlauf von T_1 jedoch wird durch Rückgriff auf ein Modell von Zimmerman und Brittin erklärt.⁴ Diese Forscher hatten in einem vielzitierten Aufsatz bereits 1957 die Beobachtung, dass in Silikagel adsorbierte Wassermoleküle ein mehrkomponentiges Relaxationsverhalten aufweisen, durch ein Zwei-Phasen-Modell erklärt [219]. Elementare Überlegungen zur Relaxationstheorie und Mehrphasen-Spinsystemen führten Zimmerman und Brittin zu Gleichungen für den zeitlichen Verlauf der longitudinalen und transversalen Relaxation (mit den Relaxationszeiten T_1 und T_2) in den Grenzfällen von langsamem und schnellem Austausch. Mit den Wahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 dafür, dass sich ein Spin in der einen oder anderen Phase befindet, ergibt sich demnach für die transversale Magnetisierung M_\perp und langsamen Austausch zwischen den Phasen

$$M_\perp = M_{\perp 0} \left(p_1 e^{\frac{-t}{T_{2,1}}} + p_2 e^{\frac{-t}{T_{2,2}}} \right) \quad (3.2)$$

und für sehr schnellen Austausch

$$M_\perp = M_{\perp 0} e^{\frac{-t}{T_2}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{p_1}{T_{2,1}} + \frac{p_2}{T_{2,2}}. \quad (3.3)$$

Analog gilt für die longitudinale Magnetisierung M_\parallel bei langsamem Austausch

$$M_\parallel = M_{\parallel \infty} \left[1 - \left(p_1 e^{\frac{-t}{T_{1,1}}} + p_2 e^{\frac{-t}{T_{1,2}}} \right) \right] \quad (3.4)$$

²S.C. HARDY: *A grain boundary groove measurement of the surface tension between ice and water.* Philosophical Magazine **35**, 471-484 (1977).

³W.F. KUHS ET. AL.: *High-resolution neutron powder diffraction study of ice I_c .* Journal de Physique **48**, Colloque C1, 631-636 (1987). Die Dichte errechnet sich aus der bei einer Temperatur von 78 K gemessenen Gitterkonstante.

⁴Overloop et al. erweitern das Modell allerdings für ihren Fall. Sie postulieren Protonen in insgesamt drei Bereichen ihrer Systeme und ordnen ihnen unterschiedliche Relaxationszeiten zu: Protonen in OH-Gruppen ($T_1=4,5 \text{ s}$), H_2O nahe der Oberfläche (*»bound«*, $T_1=20\text{-}60 \text{ ms}$), H_2O entfernt von Oberfläche (*»free«*, $T_1=3,3 \text{ s}$) [156].

3 Forschungsstand und Fragestellung

und bei sehr schnellem Austausch

$$M_{\parallel} = M_{\parallel\infty} \left(1 - e^{\frac{-1}{T_1}}\right) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{T_1} = \frac{p_1}{T_{1,1}} + \frac{p_2}{T_{1,2}}. \quad (3.5)$$

Ausgehend von nicht monoexponentiellen Relaxationsverläufen und unter Berufung auf die Arbeit von Zimmerman und Brittin scheint es mittlerweile generell anerkannt zu sein, dass bei der Adsorption von Wasser in kleinen, jedoch nicht zu kleinen Poren – Makro- und Mesoporen nach Definition der IUPAC – zwei Phasen zu unterscheiden sind: Wassermoleküle, die an der Oberfläche der Poren adsorbiert sind oder zumindest unter dem Einfluss von Wechselwirkungen mit der Oberfläche oder dort adsorbierten Molekülen stehen, und die übrigen Wassermoleküle im Zentrum der Poren, von denen eher das Verhalten und die Eigenschaften einer großen Menge Wasser zu erwarten sind. Zwischen beiden Bereichen wäre ein sehr langsamer Austausch anzunehmen, um die nicht monoexponentiellen Zerfälle zu erklären.

Um diese Vermutungen gezielt zu untersuchen, haben Overloop et al. in der Folge ihre NMR-Messungen an wasserbefüllten Proben aus Silikagel, porösem Glas und nun zusätzlich Aktivkohle verfeinert [157]: Von einer größeren Menge Wasser wäre zu erwarten, dass es bei einer durch die Gibbs-Thomson-Gleichung vorhergesagten Temperatur in den Poren gefriert. Tatsächlich erwies sich das FID-Signal bei einer NMR-Frequenz von 90 MHz und einer Temperatur von 110 K als klar biexponentiell: 94% der Magnetisierung zerfielen mit einem T_2 von 8 μs , während die übrigen 6% der Magnetisierung ein T_2 von 50 μs aufwiesen. Den größeren Anteil der Magnetisierung mit dem schnellen Magnetisierungsabfall ordneten Overloop et al. Wassermolekülen zu, die zu Eis gefroren sind. Um den noch nicht gefrorenen Anteil des Wassers in den Poren zu bestimmen, haben die Autoren das FID-Signal bei 20 μs temperaturabhängig gemessen, also zu einem Zeitpunkt, da die Magnetisierung des Eisanteils bereits zerfallen sein sollte. Drei Bereiche lassen sich – beispielhaft für Wasser in porösem Glas mit einem Porendurchmesser von 119 Å – anhand der temperaturabhängigen Messung der Magnetisierung unterscheiden: Bei Temperaturen oberhalb von 275 K folgt die Magnetisierung dem Curie-Gesetz ($M \sim T^{-1}$). Beim Abkühlen im Bereich zwischen 255 und 275 K verringert sich die Magnetisierung stark. Außerdem zeigt die Magnetisierung hier eine Hysterese, der Anstieg beim Erwärmen erfolgt also bei höheren Temperaturen als der Abfall beim Abkühlen. Der Effekt wird als Gefrieren interpretiert und der Gefrierpunkt im Zentrum der Hystereseschleife, hier bei 265 K, verortet. Bei noch kleineren Temperaturen (120-255 K) verringert sich die Magnetisierung indes weiter, dann allerdings deutlich geringer und ohne Hysterese. Offenbar gefriert nicht alles Wasser, vielmehr verbleibt ein gewisser Anteil, der seine Eigenschaften nur graduell ändert.

Das eben beschriebene Verhalten zeigt Wasser in allen Proben aus Silikagel und porösem Glas mit Porendurchmessern zwischen 60 Å und 242 Å. Die experimentell bestimmten Gefrierpunkte entsprechen dabei nach Overloop et al. erstaunlich gut

den durch die Gibbs-Thomson-Gleichung vorhergesagten Temperaturen.⁵

Aus dem Anteil des Wassers, das nicht gefriert, lässt sich die Anzahl der Monolagen von Wassermolekülen auf der Oberfläche abschätzen. Overloop et al. kamen auf einen Wert von 2,5 bis 3 Lagen aus Wassermolekülen an den Wänden der Poren [157]. Diese Moleküle gefrieren auch bei tiefen Temperaturen nicht. Stattdessen weist der Verlauf der transversalen Relaxation für diese Moleküle auf einen »scheinbaren Phasenübergang« hin, wie er von Henry Anton Resing in einem grundlegendem Aufsatz durch eine Verteilung von Korrelationszeiten erklärt wurde [176].⁶ Für das Wasser, das in feinporiger Aktivkohle adsorbiert wurde, fanden Overloop et al. keinerlei Anzeichen auf ein Gefrieren beim Abkühlen. Hier gehen sie davon aus, dass in den sehr kleinen Poren sämtliche adsorbierten Moleküle zu den Schichten unmittelbar an der Oberfläche zu rechnen sind [157].

Ist diese Annahme korrekt? Dieser Frage widmen sich mehrere Arbeiten, die Mitte der 90er Jahre erschienen. Als System wurde dabei Wasser im damals gerade neu synthetisierten mesoporösen Molekularsieb MCM-41 untersucht.⁷ Dieses Material besteht aus einer hexagonalen Anordnung von eindimensionalen Kanälen, die variable Durchmesser im Bereich zwischen 16 und 100 Å aufweisen [5]. Somit sind die Hohlräume nur noch wenig größer als die von Zeolithen. Die Untersuchungsmethoden blieben unverändert: Die temperaturabhängige Signalintensität der Protonen-NMR dient als Indikator für Gefriervorgänge in den Poren.

Das Vorgehen ist durchaus nicht unproblematisch. Denn die Erfahrungen des Laboralltags lehren, dass die Signalintensität sich in der Praxis allein schon durch die Temperaturempfindlichkeit des experimentellen Aufbaus bedeutend ändern kann.⁸ Dass die verschiedenen Autoren in ihren Publikationen dieses Problem nicht thematisieren, lässt befürchten, dass dieser Umstand unbeachtet blieb.

Nichtsdestotrotz scheinen die entsprechenden Arbeiten übereinstimmend interessante Ergebnisse zu zeitigen: Akporiaye et al. berichten von temperaturabhängigen Messungen der Signalintensität und der spektralen Linienbreite an vollständig wasser-

⁵ Im Einzelnen ergaben sich für Silikagel mit einem Porendurchmesser von 60 Å aus dem Experiment eine Temperatur von 258 K, aus der Kelvingleichung (berechnet mit einer Gibbs-Thomson-Konstante von $K_{GT}=472\text{ KÅ}$) 257,3 K; für poröses Glas mit Porendurchmessern von 119 Å ergaben sich experimentell 265 K, berechnet exakt derselbe Wert; für Silikagel (Porendurchmessern 150 Å) ergaben sich 267 K respektive 266,7 K und für poröses Glas (242 Å) 269 K respektive 269,1 K [157].

⁶ Zu Henry Anton Resing (1933-1988) und seiner Arbeit siehe den Nachruf von A. N. GARROWAY: *Henry Anton Resing, 1933-1988*. *Langmuir* **5**, 1442 (1989).

⁷ Die Bezeichnung MCM-41 steht für *Mobil Composition of Matter No. 41*. Die Synthese dieses heute weit verbreiteten Molekularsiebs gelang erstmals 1992 Forschern des amerikanischen Ölkonzerns *Mobil*. Dabei werden Template verwendet, die die Struktur des späteren Molekularsiebs vorgeben, das dann aus Silikaten oder Alumosilikaten besteht.

⁸ Das NMR-Signal wird auch durch die Güte des Probenkopfes bestimmt. Diese verändert sich, weil Widerstände, Kapazitäten und die Abmessungen des gesamten Aufbaus einschließlich der Probenspule temperaturabhängig sind. Für diesen Hinweis gilt der Dank Achim Gädke und Marco Scheuermann.

befüllten MCM-41-Proben mit Porendurchmessern von 19, 27 und 38 Å [5]. Während sich bei der Probe mit 38 Å Durchmesser der Gefrierpunkt durch eine deutliche Abnahme der Intensität beim Abkühlen verbunden mit einer Hysterese (241 vs. 247 K) noch klar ablesen lässt, tritt bei den kleineren Poren keine Hysterese mehr auf.

Von dieser Beobachtung berichten auch Hansen et al. für ihre NMR-Messungen an Wasser in verschiedenen MCM-41-Proben sowie verwandten mesoporösen Systemen [84]. Wiederum wurden die Signalintensität sowie die Linienbreite nach 20 µs aufgenommen, um das schnell abfallende Festkörpersignal auszublenden.

Die Messungen ergaben für Wasser in MCM-41 eine sprunghafte Abnahme der Intensität des NMR-Signals im Temperaturbereich zwischen 250 und 230 K um etwa 20 bis 40 % und bei weiterer Abkühlung einen kontinuierlichen Rückgang auf null bei 200 K. Diese Intensitätsverläufe konnten Hansen et al. erfolgreich auf der Grundlage eines Modells wiedergeben, das von einer Verteilung der Übergangstemperaturen ausgeht. Die Übergangstemperaturen wurden aus einer modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung gewonnen. Dem Modell zufolge gefriert in Mesoporen beim Abkühlen zuerst ein Kern aus Wassermolekülen zu Eis bei vergleichsweise hohen Temperaturen. Um diesen Kern herum verbleibt ein Rand aus »*interfacial water*«. Die Schichtdicke dieses Wassermoleküle an der Grenzfläche zwischen Wand und Eiskern betrage unabhängig von der Porengröße etwa 3 bis 8 Å. Sie nehme aber mit sinkender Temperatur ab. Nach und nach soll auch dort das Wasser im Temperaturbereich zwischen 200 und 207 K »ausgefrieren«. Es handele sich um einen Phasenübergang; da allerdings keine Hysterese beobachtet würde, sei es »*not a normal thermodynamic bulk water transition*« [84].

Interessant im Hinblick auf die vorliegende Arbeit ist aber nun noch der Aspekt, dass Hansen et al. zum Vergleich auch Messungen an wasserbefüllten NaY-Zeolithen durchgeführt haben. Berechnet man für diese Zeolithe mit Faujasitstruktur den Gefrierpunkt nach der modifizierten Gibbs-Thomson-Gleichung, so erhält man eine Temperatur von 191 K.⁹ Im Unterschied zu den MCM-41-Proben wurde für NaY-Zeolithe jedoch keine sprunghafte Abnahme, sondern ein kontinuierlicher Rückgang der Intensität im Bereich zwischen etwa 210 K und 180 K beobachtet. Das entspricht dem Verhalten des »*interfacial water*« in den mesoporösen MCM-41-Proben. In Übereinstimmung mit der Erklärung durch Resing wird dieser scheinbare Phasenübergang in beiden Fällen auf eine breite Verteilung der Korrelationszeiten der

⁹ Die von Hansen et al. benutzte modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung berücksichtigt einen Randbereich (Dicke b), der vom Porenradius r abgezogen wird: $\Delta T = T - T_0 = -K_{GT}/(r - b)$. Die Autoren rechnen mit $K_{GT} = 494,8 \text{ KÅ}$ und $b = 3,49 \text{ Å}$ und setzen für den Radius r der Poren in NaY den Wert $9,5 \text{ Å}$ ein [84]. Wie aus Kapitel 1.2.2 hervorgeht, ist das schlicht unphysikalisch, da der freie Durchmesser der großen Käfige nur $11,8 \text{ Å}$ beträgt. Nichtsdestotrotz ist das Ergebnis möglicherweise sinnvoll, denn man erhält annähernd dieselbe Temperatur ($189,3 \text{ K}$), wenn man die herkömmliche Gibbs-Thomson-Gleichung, den von Hansen et al. benutzten Wert für die Gibbs-Thomson-Konstante sowie einen realistischen Radius von $5,9 \text{ Å}$ heranzieht.

Wassermoleküle zurückgeführt, wie sie in der Nähe einer strukturierten Oberfläche zu erwarten ist [84, 176].

Wie verhalten sich Wassermoleküle in der Grenzschicht am Rand der Mesoporen? Und wie erklärt sich der erstaunlich hohe Diffusionskoeffizient, den man für das adsorbierte Wasser misst? Diesen Fragen sind Stapf und Kimmich in ihrer Arbeit nachgegangen [197]. Dazu haben sie *Field-Cycling- T_1* -Messungen an Wasser in mesoporösen Gläsern vorgenommen.¹⁰ Die Messungen brachten das Ergebnis, dass alle T_1 -Relaxationskurven monoexponentiell verlaufen, sofern man das Signal erst nach einer gewissen Verzögerung aufnimmt. Oberhalb des Gefrierpunkts in den Poren deuten Stapf und Kimmich diesen Befund durch einen schnellen Austausch zwischen den zwei Phasen im Zentrum und am Rand der Poren. Bei tiefen Temperaturen hingegen sei der Austausch von Materie zwischen dem noch »flüssigen« und dem bereits »festen« Wasser in der Probe zu vernachlässigen; auch Kreuzrelaxation und Spindiffusion lasse sich aufgrund der monoexponentiellen Zerfallskurven ausschließen. Die gemessenen Zerfallskurven seien also dem Wasser am Rand der Poren zuzuordnen. Eine ebenfalls beobachtete Verringerung der T_1 -Zeiten im Zusammenhang mit dem Gefrieren des Wassers im Zentrum der Proben sei darauf zurückzuführen, dass der Anteil des flüssigen Wassers am Rand der Poren reduziert werde. Weiterhin ergaben die *Field-Cycling*-Messungen, dass die Frequenzabhängigkeit der Relaxation oberhalb und unterhalb des Gefrierpunkts für das Wasser in den Poren dieselbe ist. Daraus schließen die Autoren auf einen identischen Relaxationsmechanismus. Das bedeute aber wiederum, dass die Spin-Gitter-Relaxation bei allen Temperaturen maßgeblich auf Prozesse an der Wand zurückzuführen sei.

Was geschieht beim Abkühlen mit dem Wasser im Zentrum der Mesoporen? Hierzu brachten von Morishige et al. durchgeführte Röntgenpulverstreumessungen an wasserbefülltem MCM-41 mit Porendurchmessern zwischen 24 Å und 58 Å den eindeutigen Befund, dass die Wassermoleküle in der kubischen Eisstruktur I_c kristallisieren [151, 152]. Der Übergang von der unterkühlten Flüssigkeit zum kristallinen Festkörper erfolgt demnach für Wasser in größeren Mesoporen relativ abrupt bei einer Temperatur, die in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus der Gibbs-Thomson-Gleichung steht. Nur für die Systeme mit größeren Poren konnten Morishige et al. eine Hysterese beim Phasenübergang beobachten [152]. Bei sehr kleinen Poren (Durchmesser von 24 Å) hingegen, erfolgt die Kristallisation nicht mehr abrupt sondern eher kontinuierlich. Das ist ungewöhnlich für das Gefrieren einer Flüssigkeit, weshalb Morishige et al. den Effekt als »*a new type of phase transistion*« bezeichnen. Im Übrigen konnten ihre Röntgenstreuexperimente die bisherigen Erkenntnisse bestätigen, wonach in den Mesoporen zwei Bereiche mit Wassermolekülen zu unterscheiden sind, eben das »freie« Wasser im Zentrum der Poren, das sich ähnlich

¹⁰Die Frequenzen wurden bei den *Field-Cycling*-Messungen von 3 kHz bis 300 MHz variiert, als mesoporöses Wirtsmaterial diente Vycor-Glas (Porendurchmesser 40 Å) und Bioran B30-Glas (Porendurchmesser 300 Å). Neben Wasser wurde zu Vergleichszwecken die unpolare Substanz Tetradekan in den Poren adsorbiert [197].

einer großen Menge Wasser verhält und am Gefrierpunkt zu Eis I_c gefriert, sowie das »gebundene« Wasser am Rand der Poren. Letzteres kristallisiert offensichtlich auch bei tieferen Temperaturen nicht. Stattdessen gibt es aus dem Diffraktogramm Hinweise auf eine nur geringe kurzreichweitige Orientierung der Wassermoleküle in der Grenzschicht. Offenbar sind die Wassermoleküle in dieser Schicht zwischen dem kristallinen Eis und der ebenfalls strukturierten Wand zufallsorientiert und hochmobil [151].

Das Kristallisieren von unterkühltem Wasser zu Eis I_c in kleinen Poren wird auch durch die Neutronenstreuung bestätigt [44].¹¹ Jedoch zeigt demnach das Eis, das durch Gefrieren in kleinen Poren entsteht, größere Anzeichen von Unordnung (breitere Peaks bei kleinem Q) als Eis I_c , wie es sich etwa beim Erwärmen von niedrigdichtem amorphem Eis (LDA) bildet. John Dore berichtet, dass über das Wasser nahe der Porenoberflächen aufgrund von Neutronenstreuemessungen keine Aussagen getroffen werden könne. Bezüglich des unterkühlten Wassers in den Poren lasse sich hingegen konstatieren, dass dessen Struktur gegenüber einer größeren Menge Wasser unter Normalbedingungen modifiziert sei: Das Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen sei stärker ausgeprägt und die räumliche Korrelation reiche deutlich über die Abmessungen eines Moleküls hinaus. Stark unterkühltes Wasser ähnele eher einem Gel als einer molekularen Flüssigkeit.

Zum Abschluss dieser Betrachtung zu Wasser in kleinen Poren ein Blick auf Wasser in »*Soft Confinement*«. Tinka Spehr hat jüngst für ihre Darmstädter Dissertation die Dynamik von Wasser in reversen Mizellen mittels Neutronenstreuung untersucht [193]. In reversen Mizellen ist das Wasser umschlossen, wenn Wasser in Öl unter Zufügung eines Tensids zu einer Mikroemulsion vermenget wird. Das amphiphile Tensid – hier AOT¹² – umschließt das Wasser kugelförmig und ermöglicht so den Kontakt zum umgebenden Öl (Dekan, Heptan oder Toluol). Interessant sind diese Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen hier deshalb, weil das Wasser im Kern der untersuchten inversen Mizellen je nach Mischungsverhältnis der beteiligten Substanzen Durchmesser im Bereich zwischen 5 und 100 Å aufweist. Somit sind die Abmessungen der Mizellen vergleichbar mit den Hohlräumen der Zeolithe und anderer mikro- und mesoporöser Systeme. Und tatsächlich lässt sich Wasser auch in diesen inversen Mizellen unterkühlen, ehe es gefriert. Je kleiner die eingrenzenden Mizellen sind, desto größer ist die Temperatur, um die das Wasser unterkühlt werden kann. Allerdings stimmen die anhand der veränderten Intensitäten bei den Rückstreuemessungen bestimmten Gefrierpunkte nur schlecht mit den Temperaturen überein, die sich aus der Gibbs-Thomson-Gleichung ergeben. Die Ursache mag hier wie auch bei den zuvor betrachteten Systemen darin liegen, dass der maßgebliche Radius sich nicht eindeutig bestimmen lässt. Konkret geht Tinka Spehr davon aus,

¹¹In seinem Reviewartikel benennt John Dore eine kritische Porengröße von 300 Å, unterhalb deren Eis I_c anstelle von Eis I_h kristallisiert [44].

¹²AOT ist die Abkürzung der Handelsbezeichnung Aerosol-OT. Es handelt sich um ein Natriumbis(ethylhexyl)-sulfosuccinat [193].

dass mindestens zwei Wassermoleküle je AOT-Molekül an dieses gebunden sind und deshalb nicht gefrieren. Übrigens hat die Art des eingesetzten Öls – und durch die sich damit ändernde Viskosität auch die Elastizität der eingrenzenden Geometrie – keinen Einfluss auf die Unterkühlbarkeit. Zusammenfassend lässt sich mit Tinka Spehr konstatieren, »*that hard and soft confinement seem to have similar effects on water freezing*« [193].

Im Hinblick auf die Dynamik des Wassers in den Mizellen vermochten ihre Messungen Rotationsdynamik und Translationsdiffusion zu unterscheiden. Die Rotationsdynamik ist demnach unabhängig von der Größe der Mizellen und die zugehörige Aktivierungsenergie sei etwa gleich der in einer großen Menge Wasser. Die Translationsbewegung der Wassermoleküle sei nicht korreliert mit ihrer Rotationsdynamik und beruhe auf Sprungdiffusion. Der entsprechende Diffusionskoeffizient sei deutlich kleiner als in einer großen Menge Wasser bei derselben Temperatur und verringere sich insbesondere auch bei verkleinerten Abmessungen der Mizellen weiter. Festzuhalten ist jedenfalls, dass es auch hier zur Erklärung der experimentellen Daten notwendig war, zwei Wasserfraktionen zu unterscheiden, nämlich die Wassermoleküle im Kern der Mizellen und solche, die an die AOT-Moleküle gebunden sind und deshalb ein verändertes dynamisches Verhalten aufweisen.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass Wassermoleküle in kleinen Poren keine einheitliche Substanz bilden. Randeffekte beeinflussen das Verhalten der Wassermoleküle in Meso- und Mikroporen offenbar ganz wesentlich [5, 31, 84, 151, 152, 156, 157, 193, 197]. Somit ist es aber mitentscheidend, wie die Oberflächen strukturiert sind. Die Erkenntnisse aus der Untersuchung von Wasser in Glaskapillaren, MCM-41 oder den reversen Mizellen einer Mikroemulsion sind sicherlich nur bedingt übertragbar auf das Verhalten von Wasser in den Hohlräumen von Zeolithen, wie es im folgenden Abschnitt vorgestellt werden soll. Weiterhin gilt es in Erinnerung zu rufen, dass es sich bei den Hohlräumen der Zeolithstruktur mit ihren freien Durchmessern von maximal 12 Å um Mikroporen handelt. Schon deshalb kann hier nach den zuvor gemachten Ausführungen nicht erwartet werden, dass das Wasser beim Abkühlen in einem klassischen Phasenübergang erster Ordnung zu Eis gefriert. Stattdessen darf vermutet werden, dass das Wasser in Zeolithen ähnlich wie in anderen Mikroporen oder in den Randbereichen der Mesoporen seine Eigenschaften kontinuierlich verändert. Daraus sollte bei tiefen Temperaturen aber aus Sicht der NMR ein scheinbarer Phasenübergang resultieren, wie er von Resing als Folge einer breiten Verteilung der Korrelationszeiten bereits 1965 postuliert worden ist [176].

3.2 Wassermoleküle in Zeolithen

3.2.1 Frühe Relaxationsmessungen

Frühe NMR-Untersuchungen an NaX-Zeolithen zur Aufklärung der Wasserdynamik fanden in Leipzig statt. Konkret wurden die Temperatur- und Beladungsabhängigkeit

der longitudinalen und transversalen Protonenrelaxationszeiten T_1 und T_2 gemessen [39, 80, 169]. Drei Befunde der Messungen bei einer Protonenfrequenz von 16 MHz erschienen den Autoren erklärungsbedürftig [80]:

1. In der logarithmischen Auftragung nimmt die Steigung der T_1 - und T_2 -Kurven über der inversen Temperatur hin zu höheren Temperaturen ab.
2. Das T_1 -Minimum verschiebt sich bei höheren Beladungen zu tieferen Temperaturen hin. Bei einer Beladung von $\theta = 0,18$ (das entspricht etwa 5 Wassermolekülen pro Superkäfig) wurden zudem zwei Minima (bei etwa 250 und 300 K) gemessen. Bei noch geringeren, wie auch bei allen höheren Beladungen fand sich hingegen nur ein T_1 -Minimum.
3. Das Verhältnis von T_1/T_2 ist am Minimum bei niedriger Beladung etwa 5 und damit viel größer als der zu erwartende Wert von 1,6.

Um diese Befunde zu erklären, wurde ein Modell mit drei unterschiedlichen Bereichen für die Adsorption von Wasser in den Superkäfigen (Wasser in den Sodalithkäfigen blieb außer Betracht) der Zeolithen mit Faujasitstruktur eingeführt, das nach den beteiligten Forschern benannte PGS-Modell (Pfeifer-Gutsze-Schdanow) [169]. Demnach bedingen verschiedene lokale Umgebungen in den drei Bereichen unterschiedliche longitudinale Relaxationszeiten der Wassermoleküle. Rein monoexponentielle Relaxationskurven deuteten darauf hin, dass zwischen den Bereichen ein schneller Austausch stattfindet [39, 80].

Bei der Beladung der Zeolithe mit Wasser würden die ersten Wassermoleküle an einzelnen besonders energiereichen Positionen andocken. Solche hochenergetischen Adsorptionsplätze könnten zum Beispiel Gitterdefekte sein; bis zu ein Wassermolekül pro Superkäfig sei dort lokalisiert. Dieser Bereich erhält von den Autoren die Bezeichnung »W'«. Die in der Folge vom Zeolithen aufgenommenen Wassermoleküle würden an nicht lokalisierte Natriumionen in den Käfigen adsorbiert, sie bildeten den Bereich »W«. Weitere Wassermoleküle würden dann an die Natriumionen auf SII-Positionen adsorbiert. Dieser Bereich wird mit »B'« bezeichnet. Die beiden letztgenannten Bereiche seien für die zwei unterschiedlichen T_1 -Minima bei geringer Beladung verantwortlich.

Bei noch größeren Füllgraden würden auf Grund zunehmender Wechselwirkung zwischen den Molekülen die Korrelationszeiten für alle Bereiche verringert. Weiterhin würden sich die Verweildauern in den Bereichen W und B' einander annähern und diese Bereiche bei einem Füllgrad größer als 0,5 zu einem Bereich »B« vereinigt. Bei dieser Wasserbeladung würden Wassermoleküle und Natriumionen in den Superkäfigen eine »wässrige Kationenlösung« bilden [169]. Das Abknicken der Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen schließlich spiegele keine Bewegung wieder, sondern sei auf den Austausch von Protonen der Wassermoleküle mit eventuell vorhandenen OH-Gruppen des Gitters (Bereich »WW«) zurückzuführen.

Zum PGS-Modell alternative Erklärungsansätze für die Befunde der Messungen, wie die Annahme einer Verteilung von Korrelationszeiten oder einer anisotropen Umorientierung der Wassermoleküle, wurden verworfen, unter anderem weil ein

Geringe Beladung	
W'	hochenergetische Adsorptionsplätze, z. B. Gitterdefekte
W	nichtlokalisierte Kationen
B'	Natriumionen auf SII-Positionen
WW	Austausch mit Protonen von OH-Gruppen des Gitters
Zusätzlich bei höherer Beladung (Füllgrad $> 0,5$) anstelle von W und B':	
B	»wässrige Kationenlösung«

Tabelle 3.1: Die unterschiedlichen Bereiche für Wassermoleküle im Zeolithen NaX nach dem Modell von Pfeifer, Gutsze und Schdanow (PGS-Modell) [169].

Verteilungsparameter β zwischen 2 und 3 hätte angenommen werden müssen, um das Verhältnis $T_1/T_2 = 5,3$ am T_1 -Minimum zu erklären. Stattdessen begründet das PGS-Modell den hohen Wert von T_1/T_2 durch eine Verminderung von T_2 infolge eines schnellen Austausches mit Wassermolekülen des Bereichs W', die eine viel längere Korrelationszeit aufwiesen.

Die meisten Wassermoleküle im Superkäfig seien bei größerer Befüllung dem Bereich B zuzuordnen. Bemerkenswert sei weiterhin, dass die Mobilität dieser Wassermoleküle nicht vom Kationengehalt abhänge. Bei zur Hälfte mit Wasser gefüllten Käfigen und einer Temperatur von 238 K errechnen die Autoren hier eine Korrelationszeit von $(4,5 \pm 1)$ ns und eine Aktivierungsenergie von (25 ± 4) kJ/mol. Sowohl die Aktivierungsenergie wie auch die Korrelationszeiten lägen demnach zwischen den zu tiefen Temperaturen extrapolierten Werten für flüssiges Wasser und denen von hexagonalem Eis.

Mit den Korrelationszeiten aus den Relaxationsmessungen und den durch gepulste Gradienten-NMR bestimmten intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten berechnen die Autoren nach der Formel $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6 D \tau_C}$ eine mittlere Sprungweite von 6 Å (bei Füllgrad 0,9) beziehungsweise 8 Å (bei Füllgrad 0,4).¹³ Der Überblicksartikel von Harry Pfeifer erwähnt weiterhin mit Verweis auf die Messung von Protonenspektren einen »scheinbaren Phasenübergang bei tiefen Temperaturen«, ohne auf Details einzugehen [169].

Das Mehrbereichsmodell wurde von einer Veröffentlichung der Leipziger Forschungsgruppe zur nächsten immer stärker verfeinert und an neue Messergebnisse angepasst. Dabei wurden auch die Bezeichnung und die Zuordnung der Bereiche geändert.¹⁴ Trotz der stark elaborierten Begründung erscheint das Modell aus der Außensicht einigermaßen willkürlich; es wird auch in aktuellen Veröffentlichungen

¹³In der vorliegenden Arbeit wurden allerdings bei gleicher Temperatur wesentlich kleinere Diffusionskoeffizienten gemessen, insofern stehen auch die genannten Sprungweiten infrage.

¹⁴Diese Zusammenfassung übernimmt die Bezeichnungen aus dem Aufsatz von Harry Pfeifer [169].

kaum mehr referenziert.

Im Westen Deutschlands hat sich etwa zeitgleich mit den Leipziger Wissenschaftlern eine Gruppe um den Chemiker Hans Lechert und den Physiker Wolf D. Basler an der Universität Hamburg der Forschung an Zeolithen mit Faujasitstruktur gewidmet und dafür ebenfalls NMR-Messungen durchgeführt [14, 132, 133]. So erbrachten Messungen der Linienbreite der Protonenresonanz in Abhängigkeit vom Wassergehalt und dem Si/Al-Verhältnis bei Raumtemperatur den Befund, dass die Linienbreite bei geringen Beladungen (ein bis zwei Wassermoleküle je Superkäfig) ausgesprochen groß ist und dann mit zunehmender Wasserbeladung (fünf Moleküle) stark abnimmt und schließlich unabhängig von der Beladung im Bereich zwischen 10 und 30 Molekülen konstant bleibt [133]. Dieser Zusammenhang zeigte sich bei allen Si/Al-Verhältnissen zwischen 1,18 und 2,50, war aber bei hohem Silizium- und damit geringem Kationengehalt besonders ausgeprägt. Einer hohen Linienbreite entspricht eine kurze transversale Relaxationszeit T_2 und eine lange Korrelationszeit.¹⁵ Daraus lässt sich folgern, dass die zuerst adsorbierten Moleküle in der Nähe der Kationen sehr fest an das Alumosilikatgerüst gebunden sind, fast schon wie in einem Festkörper. Bei höherem Wassergehalt kommt es dagegen zu einem schnellen Protonenaustausch zwischen den adsorbierten Wassermolekülen.

In einer weiteren Publikation aus dem Jahr 1978 wird erneut über NMR-Untersuchungen an NaY-Zeolithen bei Raumtemperatur berichtet [14]. Diesmal hat Basler T_2 sowohl aus dem FID als auch mittels der CPMG-Pulsfolge bestimmt. Bei allen Messungen bestand die transversale Relaxation demnach aus zwei Komponenten, wovon er die langsame Komponente den Wassermolekülen in den großen Hohlräumen, die schnellere den Molekülen in den kleinen Hohlräumen zuordnet. Leider enthält die Publikation keine Zerfallskurven und keine vollständigen Angaben zu den gemessenen T_2 -Zeiten, nur den Hinweis, dass die langsame Komponente der Relaxation wesentlich durch den erhöhten Eisengehalt der Proben bestimmt sei. Nach teilweiser Deuterierung der Proben und wiederholten Messungen innerhalb von 20 Tagen kommt Basler zu dem Schluss, dass der Austausch von Wassermolekülen zwischen den Sodalithkäfigen und den Superkäfigen stark verlangsamt erfolgt. Er gibt eine Austauschrate von einem Molekül in vier Tagen an. Diese Rate werde maßgeblich durch den Austritt aus den kleinen Käfigen bestimmt. Dazu passt, dass auch über mehrere Wochen kein Austausch zwischen den Sodalithkäfigen beobachtet werde, wohingegen der Austausch zwischen den Superkäfigen innerhalb von weniger als einer Millisekunde stattfinde. Baslers Ergebnisse erscheinen überaus interessant, da wir in unseren Messungen aber nie einen mehrkomponentigen T_2 -Zerfall beobachtet haben und auch aus anderen Veröffentlichungen nicht davon wissen, bleibt eine Bewertung schwierig.

¹⁵Im Bereich schneller Bewegung ($\omega_L \tau_c \ll 1$), bei Temperaturen oberhalb des T_1 -Minimums, gilt $\Delta\omega = T_2^{-1} \sim \tau_c$, solange die Dipol-Dipol-Wechselwirkung überwiegt.

3.2.2 Streuexperimente, Simulationen und ergänzende Methoden zur Strukturaufklärung und Untersuchung der Dynamik

Neben der Kernspinresonanz bieten Röntgen- und Neutronenstreuung die Möglichkeit, Anordnung und Dynamik von Gastmolekülen in Zeolithen zu untersuchen. In einem Überblicksartikel von 1992 berichtet Hervé Jobic über die bisherigen Erkenntnisse aus der Inelastischen Neutronenstreuung (INS) und der Inkohärenten Quasielastischen Neutronenstreuung (IQNS). Mit der erstgenannten Methode lassen sich die Vibrationsmoden sowohl der Zeolithe wie der adsorbierten Moleküle untersuchen, letztere ist geeignet, um die Translations- und Rotationsbewegung der Gastmoleküle aufzuklären [100]. Allerdings bezieht sich Jobics Bericht vor allem auf Arbeiten, durch die verschiedene Kohlenwasserstoffe als Gastmoleküle in diversen Zeolithen untersucht wurden. Zu Wasser lagen zum damaligen Zeitpunkt nur wenige Untersuchungen mittels Inelastischer Neutronenstreuung vor.

Davon am ehesten relevant im Hinblick auf die hier untersuchte Fragestellung erscheint die Arbeit von Ramsay et al. [174]: Die Autoren veröffentlichten 1984 einen Bericht über Inkohärente Inelastische Neutronenstreuung (Energiebereich 35-250 meV) an Wasser im Zeolithen CaA bei tiefen Temperaturen (80K).¹⁶ Die erhaltenen Spektren werden in diesem Artikel verglichen mit dem ebenfalls gemessenen Spektrum von Eis bei derselben Temperatur. Letzteres lässt sich im Wesentlichen durch drei Gaußkurven anpassen, die Librationsbewegungen um die drei Molekülachsen zugeordnet werden. Bei den Spektren von Wasser in Zeolithen ist dieses charakteristische Librationsband ebenfalls vorhanden, allerdings verbreitert und zu kleineren Frequenzen verschoben. Das lässt sich durch eine im Mittel verringerte Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen erklären; offensichtlich weist Wasser in kleinen Poren eine veränderte Struktur verglichen mit einer großen Menge Wasser auf. Eine Veränderung der Temperatur bis hinauf zu 300 K brachte in einem vergleichbaren System keinen Hinweis auf einen Phasenübergang. Die Signale blieben an ihrer Position und wurden lediglich verbreitert.

Röntgenstreuung ist vor allem eine Methode der Strukturaufklärung. Da Einkristalle von Zeolithen in hinreichender Größe kaum zu erhalten sind, haben Kirschhock et al. stattdessen Röntgen-Pulverstreuung kombiniert mit anschließender Rietveld-Verfeinerung zum Einsatz gebracht, um NaX und NaY-Zeolithe zu untersuchen [124]. Obwohl die eigentliche Zeolithstruktur bekannt ist und als Ausgangspunkt für die Verfeinerungen herangezogen werden konnte, blieb die Lokalisierung der Natriumionen und insbesondere der Wassermoleküle innerhalb der Struktur schwierig. Immerhin konnten die möglichen Positionen der Kationen für verschiedene Systeme (darunter NaX und NaY) bestimmt und Besetzungswahrscheinlichkeiten für diese Positionen angegeben werden. Die Messungen fanden allerdings an teilweise dehydrierten Zeolithen statt, nach Erhitzen und Versiegeln der Proben befanden sich

¹⁶Sofern die Ca-Kationen durch andere Kationen (Li, Cs) ersetzt wurden, ergaben sich kaum Änderungen.

demnach im Mittel nur noch ein bis zwei Wassermoleküle in einem Superkäfig.

Wie aber nun die Untersuchungen von Kirschhock et al. zeigen, sind diese kleinen Wassermengen im Zusammenspiel mit der hohen Affinität der Natriumionen zu den polaren Wassermolekülen wesentlich für die Verteilung der Kationen auf die möglichen Positionen verantwortlich. Hinweise auf Wassermoleküle finden sich demnach nur in den Superkäfigen nahe den Kationenpositionen SII/SII* und SIII/SIII'. Die Wassermoleküle wechselwirken nur mit Natriumionen auf diesen Positionen. Die Autoren postulieren nun für alle untersuchten Systeme, dass sich Anordnungen ausbilden, bei denen je ein Wassermolekül die Verbindung zwischen zwei Kationen im Superkäfig herstellt (Abb. 3.1). Konkret sorgt das Wasser in NaY dafür, dass sich Natrium-Kationen auf den Positionen SIII' und nicht wie in NaX auf den Positionen SIII anordnen. Die der Position SIII' unmittelbar benachbarte Position SII bleibt dadurch unbesetzt, während ein Wassermolekül auf der anderen Seite sowohl mit dem Kation auf der Position SIII' als auch mit einem weiteren Kation auf der Position SII* (vor dem von Position SIII' weiter entfernten sechszähligen Ring) wechselwirkt. Aus den relativen Besetzungswahrscheinlichkeiten lässt sich ablesen, dass das Verhältnis aus Kationen auf Positionen SIII' zu Wassermolekülen und zu Kationen auf Positionen SII* gerade 3:3:1 beträgt. Das legt nahe, dass jedes Kation auf Position SII* von drei Wassermolekülen umgeben ist, die jeweils wieder zu einem Kation auf Position SIII* Bindungen ausbilden. Die Abstände zwischen Wassermolekülen und Kationen betragen bei dieser Anordnung zwischen 2,80 und 2,83 Å. Sowohl dass sich Kationen auf den Positionen SIII' anstatt von SIII als auch dass sie sich auf Positionen SII* anstelle von SII anordnen, wird auf den Einfluss des Wassers im Superkäfig zurückgeführt. Nur in Superkäfigen, in denen durch fehlende Wassermoleküle keine Anordnung der vorgestellten Art zustande kommt, sind stattdessen die Positionen SII und SIII durch Kationen besetzt.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben weisen deutlich höhere Wasserbeladungen auf als die Systeme von Kirschhock et al. In $1/8$ der Elementarzelle der Faujasitstruktur, also in einem Superkäfig und einem Sodalithkäfig, können bis zu 32 Wassermoleküle adsorbiert werden, unsere Proben weisen Beladungen von 4 und 18 Molekülen pro Superkäfig auf. Die Adsorption von ähnlich hohen Wasserbeladungen im Zeolithen NaX wurde von Hunger et al. 2006 untersucht [94]. Sie nutzten dazu *Temperature-Programmed-Desorption (TPD)*, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS)* und Inelastische Neutronenstreuung (INS).

Bei den TPD-Messungen wurde die desorbierte Wassermenge temperaturabhängig während des Erhitzens im Bereich zwischen 4 und 700 K aufgenommen. Aus dem Desorptionsprofil wurde dann unter Zuhilfenahme einiger Modellannahmen eine Verteilungsfunktion für die Desorptionsenergien berechnet, die wiederum durch die Überlagerung mehrerer Gaußfunktionen angepasst wurde. Wie zu erwarten ließ sich zeigen, dass die Bindungsenergie der Wassermoleküle klar von der Wasserbeladung abhängt: Bei geringen Beladungen ist die Bindungsenergie höher als bei hohen Beladungen. Im Einzelnen weisen etwa neun der 32 Wassermoleküle in $1/8$ der

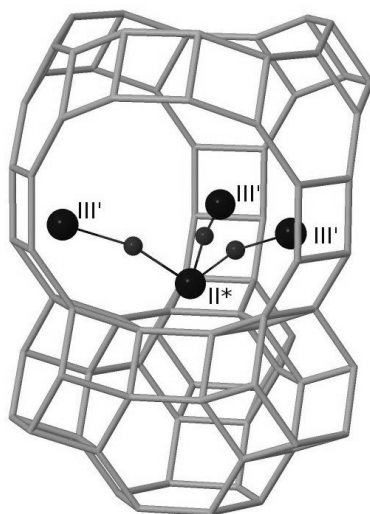


Abbildung 3.1: Anordnung aus verbleibenden Wassermolekülen – hier sind davon nur die Sauerstoffatome als kleine mittelgraue Kugeln eingezeichnet – und Natriumionen (große dunkle Kugeln) auf den Positionen SII* und SIII' im dehydrierten Zeolithen NaY nach Kirschhock et al. [124].

Elementarzelle Desorptionsenergien in Höhe der Verdampfungsenthalpie von Wasser (44 kJ/mol bei 298 K) auf. Daneben wurden vier weitere Desorptionsenergien im Bereich zwischen 51 und 80 kJ/mol gemessen.¹⁷ Nur die TPD-Messung haben die Autoren auch an einer NaY-Probe durchgeführt. Das hierfür erhaltene Desorptionsprofil zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu NaX auf: So sind die Bindungen bei höheren Beladungen noch schwächer als in NaX. Etwa die Hälfte der Moleküle weist hier Desorptionsenergien kleiner als 45 kJ/mol auf.¹⁸

Bei der DRIFT-Spektroskopie werden die Proben mit einem infraroten Lichtstrahl

¹⁷Hunger et al. geben alle ihre Werte bezogen auf eine Elementarzelle an. Aus Gründen der einfacheren Veranschaulichung und Vergleichbarkeit wurden diese und alle folgenden Werte umgerechnet und sind für 1/8 Elementarzelle, also einen Superkäfig und einen Sodalithkäfig, angegeben.

¹⁸Eine Übersicht über alle von Hunger et al. gemessenen Desorptionsenergien lässt sich den folgenden Tabellen entnehmen [94]:

NaX		NaY	
Desorptionsenergie	Anzahl der Moleküle	Desorptionsenergie	Anzahl der Moleküle
44 kJ/mol	8,9	<45 kJ/mol	16
51 kJ/mol	2,6	51 kJ/mol	4,9
58 kJ/mol	13,9	56 kJ/mol	4,9
68 kJ/mol	4,1	63 kJ/mol	2,4
80 kJ/mol	2,6	73 kJ/mol	8,1

beleuchtet und das gestreute Licht gemessen. Daraus erhält man Informationen über die bei der Transmission durch die Proben absorbierte Energie. Hunger et al. haben das Spektrum für unterschiedliche Beladungen im Bereich typischer Wellenzahlen für O–H-Streckschwingungen (bei etwa 3500 cm^{-1}) und für H–O–H-Biegeschwingungen (etwa 1650 cm^{-1}) einer genaueren Betrachtung unterzogen. Im für Streckschwingungen typischen Wellenzahlbereich finden sich schon bei sehr kleinen Beladungen (3,1 Moleküle je $1/8$ Elementarzelle) zwei eng beieinander liegende scharfe Linien und zwei breite Linien. Bei höheren Beladungen (6 und 9 Moleküle) verschwindet eines der scharfen Signale, während die anderen unverändert bleiben, bei einer Beladung mit 15 Molekülen schließlich ist das Spektrum stark verändert: Es besteht im Bereich der Streckschwingungen nur noch aus zwei jetzt sehr viel breiteren Linien. Auch im Bereich der Biegeschwingungen wird die einzige breite Linie bei dieser Beladung nochmals deutlich breiter. Zur Erklärung diskutieren die Autoren verschiedene Modelle, ohne zu einer zwingenden Deutung zu kommen. Sie schlagen eine Interpretation vor, wonach sich bei den geringeren Beladungen (3, 6 und 9 Moleküle) die Topologie der Wasser-Kationen-Komplexe nicht ändert und nur die Größe der Komplexe mit der Beladung zunimmt. In Bezug auf die deutlichen Änderungen zwischen 9 und 15 Molekülen sprechen Hunger et al. von »*some kind of phase transition*«.

Die inelastische Neutronenstreuung an den zu diesem Zweck deuterierten Proben fand bei 5 K statt. Diese niedrige Temperatur und der Umstand, dass die Messungen ausschließlich an NaX-Zeolithen durchgeführt wurden, lassen die folgenden Ergebnisse nur sehr bedingt mit unseren Messungen an NaY vergleichbar sein. Trotzdem sind einige Befunde beachtenswert: So gelang es den Autoren bei einer Beladung mit 15 Wassermolekülen nicht mehr, die zu erwartende Raumgruppe $Fd\bar{3}$ anzupassen. Hunger et al. sehen hierin erneut den Hinweis auf einen möglichen Phasenübergang im System mit zunehmender Beladung. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurden die bekannten Kationenpositionen (SI, SI', SII und SIII) sowie eine weitere Position SJ im Zentrum des zwölfzähligen Rings zwischen zwei Käfigen vorgegeben und nach möglichen Positionen für die Wassermoleküle gesucht. Nicht alle Wassermoleküle ließen sich lokalisieren, die meisten davon (bis zu 74 %) auf unterschiedlichen – und sich auch mit der Beladung verändernden – Positionen innerhalb der zwölfzähligen Ringe. Dabei sind die Sauerstoffatome der Wassermoleküle zu den Natrium-Kationen ausgerichtet, während entweder ein oder beide Protonen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Wirtsstruktur ausbilden. Die Verknüpfung mit den Ergebnissen der Drift-Spektroskopie gelingt den Autoren, indem sie die scharfen Linien im Bereich der Streckschwingungen bei kleinen Beladungen auf Wassermoleküle zurückführen, bei denen nur ein Proton gebunden ist, während das andere Proton frei bleibt – und für die scharfe Linie sorgt. Bei höheren Beladungen nimmt die Anzahl der nicht durch Wasserstoffbrücken gebundenen Protonen ab, dadurch werden die Bänder der DRIFT-Spektren breiter.

Besonders bemerkenswert ist im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben, dass sich bei geringer Beladung (3,1 Moleküle je $1/8$ Elementarzelle)

im Schnitt nur 0,2 Wassermoleküle innerhalb der Sodalithkäfige lokalisieren ließen. Bei den höheren gemessenen Beladungen fanden sich nur wenig mehr Wassermoleküle im Sodalithkäfig, nämlich im Schnitt etwa 0,3 bei einer Beladung mit 6 Molekülen und etwa ein Molekül bei einer Beladung von 9 Molekülen. Es deutet nach Hunger et al. jedenfalls nichts darauf hin, dass Wassermoleküle bevorzugt in den kleinen Sodalithkäfigen adsorbiert werden.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten NaY-Proben enthalten das Salz NaBr in den Sodalithkäfigen. Um die Proben entsprechend zu präparieren, wurde das Zeolithmaterial mit kristallinem NaBr gemischt und unter Vakuum 24 Stunden lang bei 700°C aufbewahrt. Anschließend wurde das Material abgekühlt und gründlich mit Wasser gespült. Dadurch wurde das Salz aus den Superkäfigen der Zeolithe wieder entfernt und blieb lediglich in den kleinen Sodalithkäfigen zurück. Darauf deuten jedenfalls die Messungen des ^{23}Na -MAS-NMR-Spektrums durch Seidel et al. hin, die in ihrem Artikel auch die Herstellungsprozedur genauer beschreiben [185].¹⁹ Das Brom-Anion befindet sich demnach im Zentrum eines Sodalithkäfigs und ist dort tetraedrisch von vier Natrium-Kationen auf SI'-Positionen umgeben, eines dieser Kationen stammt dabei vom eingebrachten Salz NaBr. Die Untersuchungen belegen, dass es mit den angewandten Methoden möglich ist, NaY-Zeolithe so zu präparieren, dass bis zu 90 % der kleinen Sodalithkäfige Natriumsalze enthalten.²⁰ Die Konzentration der Na/H₂O-Komplexe in den Superkäfigen wird durch diesen Salzeinschluss nicht beeinflusst. Im Gegensatz dazu nimmt die Konzentration solcher Komplexe in den Sodalithkäfigen drastisch ab, ist jedoch nicht gleich Null.²¹ Es scheint allerdings so zu sein, dass in den salzhaltigen Sodalithkäfigen kein Wasser eingelagert wird,

¹⁹Die Autoren haben NaCl- und NaBr-Salz nicht nur in NaY-Zeolithe, sondern auch in die Zeolithe NaA und Sodalith eingebracht. Die ^{23}Na -MAS-NMR-Messungen fanden bei verschiedenen Frequenzen (entsprechend den Magnetfeldern von 7, 9,4 und 11,75 T) statt, die experimentell aufgenommenen Spektren wurden anschließend mit Simulationen verglichen. Die Spektren zeigen je nach System und Zustand regelmäßig zwei Na-Linien, die Salz-Komplexen in den kleinen bzw. großen Käfigen zugeordnet werden. Demnach findet sich das Salz im Zeolithen NaA nur in den großen α -Käfigen, in Sodalith ist das Salz in den dort ausschließlich vorkommenden Sodalithkäfigen und in den NaY-Zeolithen ist es in beiden Käfigen zu finden. Den Umstand, dass Salz im Fall von NaA nicht in die kleinen Käfige kommt, bei NaY aber wohl, erklären die Autoren damit, dass die Abnahme der freien Energie beim Eindringen in die Käfige das Vorhandensein von stabilen, geladenen Komplexen (wie beispielsweise $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{3+}$ bei Sodalith) voraussetzt. In NaY seien mit den 3 Na-Ionen pro Sodalithkäfig inklusive der anschließenden hexagonalen Prismen Natrium-Kationen für entsprechende Komplexbildung vorhanden, in NaA aber nicht [185].

²⁰Die Angaben über den Anteil der mit Salz gefüllten Sodalithkäfige variieren allerdings zwischen 70 %, 80 %, 90 % und der unverfänglicheren Beschreibung »most«, je nach Veröffentlichung [23, 24, 185].

²¹Zum Salzeinschluss in Zeolithen vergleiche den Artikel von Jule Rabo [173]. Dort heißt es: »Each sodalite cage can accommodate four H₂O molecules, two NaOH or one anion such as Cl⁻ or ClO₄⁻.« Dem Wortlaut nach ist es also nicht ausgeschlossen, dass neben einem Anion auch noch Wassermoleküle im Sodalithkäfig adsorbiert werden, das lässt sich auch sonst nicht aus dem Artikel herauslesen.

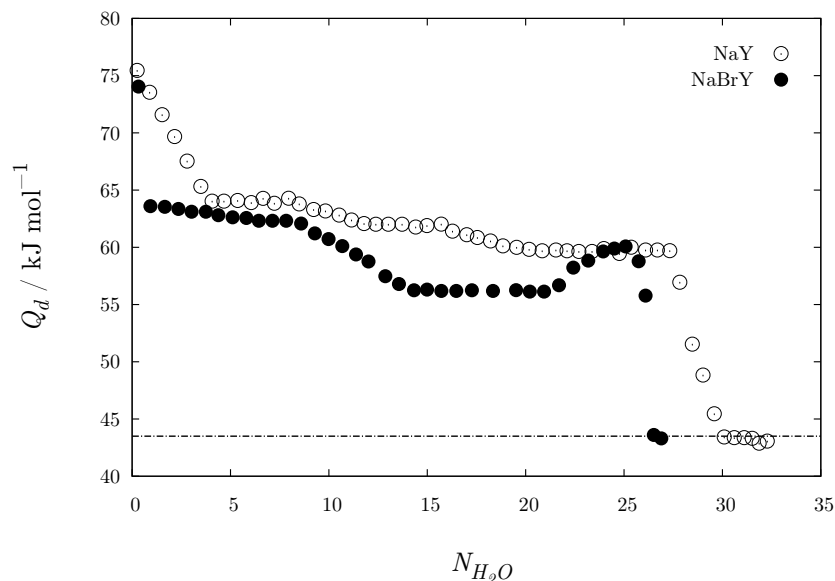


Abbildung 3.2: Differentielle Adsorptionswärme Q_d von Wasser im Zeolithen NaY (leere Symbole) und NaBrY (ausgefüllte Symbole) bei 303 K aufgetragen über der Anzahl an Wassermolekülen in 1/8 der Elementarzelle nach Boddenberg et al. [23]. Die gestrichelte Linie markiert die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 303 K (43,5 kJ/mol).

dafür aber in den nicht blockierten kleinen Käfigen jeweils 4 Na/H₂O-Komplexe vorhanden sind.

Eine Gruppe um Bruno Boddenberg hat sich mit der Adsorption von Wasser [23] – und in einer späteren Arbeit mit der von Ammoniak [24] – im Zeolithen NaY beschäftigt und dazu vergleichend auch erstmals Proben mit entsprechend blockierten Sodalithkäfigen betrachtet. Im Experiment wurden für die Proben mit und ohne blockierte Käfige jeweils die Adsorptionsisotherme und die differentielle Adsorptionswärme bei 303 K gemessen und ergänzend thermodynamische Überlegungen angestellt. Die Ergebnisse aus den Messungen der differentiellen Adsorptionswärme sind in der Abbildung 3.2 wiedergegeben. Bei der Probe mit unblockierten Käfigen sinkt die über der Anzahl der pro 1/8 Elementarzelle adsorbierten Wassermoleküle aufgetragene Adsorptionswärme von 75 kJ/mol linear auf 64 kJ/mol bei vier Molekülen ab. Dieser Wert nimmt dann nur noch ganz leicht ab bis auf 60 kJ/mol bei 28 adsorbierten Wassermolekülen. Es folgt sodann ein starker Abfall auf 43,5 kJ/mol, den Wert der Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 303 K. Bei der Probe mit blockierten Käfigen verläuft das Absinken zu Beginn deutlich schneller: Bereits bei 0,8 adsorbierten Molekülen ist der Wert von 75 auf 64 kJ/mol zurückgegangen. Auch

hier sinkt die Adsorptionswärme im Folgenden nur leicht (sieht man von einem vorübergehenden, etwas stärkeren Absinken zwischen zehn und 22 Molekülen ab). Bei etwa 26 Molekülen erfolgt dann der starke Abfall hin auf die Verdampfungsenthalpie von Wasser.

Aus Sicht der Autoren legt dieser Sachverhalt unmittelbar nahe, dass die Wassermoleküle zuerst in den Sodalithkäfigen adsorbiert werden und erst hiernach in den Superkäfigen. Wichtigstes Indiz sei der Befund, dass der anfängliche Abfall bei unblockierten Käfigen innerhalb der ersten vier adsorbierten Moleküle erfolge. Das entspricht aber gerade der Anzahl der Moleküle, die in einem Sodalithkäfig maximal adsorbiert werden können. Bei blockierten Käfigen erfolgt der Abfall innerhalb von 0,8 adsorbierten Molekülen. 0,8 von maximal vier Molekülen sind aber gerade 20 %, das entspricht nun dem angenommenen Anteil der Käfige, die statistisch gesehen nicht blockiert sind und deshalb wiederum vier Moleküle aufnehmen können. Boddenberg et al. merken selbst an, dass dieses Modell der überwiegend in der Literatur geäußerten Auffassung widerspricht, wonach Wasser nicht bevorzugt in den Sodalithkäfigen adsorbiert wird. Sie vermuten, dass bei den bisherigen im Gegensatz zu ihren eigenen Experimenten nicht gewartet wurde, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat.²² Weiterhin setzen die Autoren voraus, dass die Kationen im Superkäfig ausschließlich auf den vier Positionen SII lokalisiert sind. Auch diese Annahme ist, wie wir gesehen haben, durchaus nicht allgemein akzeptiert.

Die Modellannahmen, wonach die Adsorption in einer strikten Abfolge zuerst in den kleinen und dann in den Superkäfigen erfolgt und wonach die Natrium-Kationen ausschließlich auf Positionen SI' im Sodalithkäfig und auf Positionen SII lokalisiert sind, bilden den Ausgangspunkt für die Deutung der vollständigen Messkurven durch Berechnungen auf der Grundlage von Überlegungen zur statistischen Thermodynamik. Der Verlauf sowohl der Adsorptionsisothermen als auch der differentiellen Adsorptionswärme werden durch diese Berechnungen tatsächlich sehr schön reproduziert, – mit Ausnahme des starken Abfalls der Adsorptionswärme bei hoher Beladung. Boddenberg et al. sehen sich dadurch in ihrem Modell bestätigt, das sie wie folgt konkretisieren:

Wassermoleküle werden im Zeolithen NaY zuerst in den Sodalithkäfigen adsorbiert. Vier Moleküle finden hier Platz, die ersten beiden an den Natrium-Kationen auf Positionen SI' sind dabei energetisch besonders begünstigt. Sind die Sodalithkäfige vollständig gefüllt – durch Wassermoleküle oder im Fall der blockierten Käfige durch ein Brom-Anion –, werden die folgenden Wassermoleküle in der Nähe der Natrium-Kationen im Superkäfig adsorbiert. Die konstant hohen Werte der Adsorptionswärme sprechen für eine starke Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und Kationen. Die Cluster werden zusätzlich stabilisiert durch Wasserstoffbrücken

²²Dieser Einwand kann aus heutiger Sicht aber nicht erklären, warum sowohl Kirschhock et al. wie auch Hunger et al. durch Röntgen- beziehungsweise Neutronenstreuung an Proben *im* thermischen Gleichgewicht keinen Hinweis darauf gefunden haben, dass bei geringen Beladungen zuerst die Sodalithkäfige befüllt werden [94, 124].

zwischen den Protonen des Wassers und den Sauerstoffatomen der Zeolithstruktur.²³ Offenbar bilden sich Wasser-Kation-Cluster aus, die aus bis zu sechs oder sieben Wassermolekülen und einem Natrium-Kation bestehen. Die Kationen als angenommene Zentren der Cluster liegen im Superkäfig 0,99 nm voneinander entfernt, das erklärt, weshalb die Cluster lange nicht miteinander wechselwirken. Erst wenn mehr als sechseinhalb bis sieben Wassermoleküle je Kation, also insgesamt zwischen 26 und 28 Wassermoleküle im Superkäfig adsorbiert werden, bricht die Clusterstruktur zusammen. Es bildet sich eine Flüssigkeit in den Poren (*»pore liquid«*).

Dieses Modell von Boddenberg et al. ist bestechend einfach und es erklärt die wesentlichen experimentellen Befunde *dieser* Gruppe. Allein die Widersprüche zu den Erkenntnissen aus anderen Forschergruppen sind ebenfalls eklatant. Einige Punkte wurden bereits angesprochen. Aber wie erklären sich die Differenzen zwischen den Desorptionsmessungen durch Hunger et. al und den Adsorptionsmessungen von Boddenberg et. al [23, 94]? Zwar gibt es Übereinstimmungen – die Energiestufen von 73/75 und 63/64 kJ/mol wurden in beiden Arbeiten festgestellt –, aber letztlich überwiegen die Widersprüche. Die jüngeren Erkenntnisse von Hunger et al. lassen sich durch Boddenbergs Modell nicht mehr erklären.

Wie gehen die Autoren der Veröffentlichungen damit um? Durch weitestgehende Ignoranz! Wie eingangs dieser Arbeit leidvoll geklagt, ist die Literatur zu Wasser in Zeolithen äußerst umfangreich und unübersichtlich. Es ist aber doch bezeichnend für die Arbeit der »Forschergemeinschaft« – die hier offensichtlich keine ist –, wenn Kirschhock et al. die ältere Arbeit von Seidel et al. nicht zitieren, Boddenberg et al. wiederum die zwei Jahre zuvor erschienene Studie von Kirschhock et al. nicht aufführen und Hunger et al. schließlich die vorangegangene Arbeit von Boddenberg et al. nicht berücksichtigen. Auf dieser Basis wird es auch zukünftig unmöglich bleiben, ein konsistentes Bild von der Wasserdynamik in Zeolithen zu gewinnen.

Immerhin in weiten Teilen konsistent mit der Arbeit von Boddenberg et al. sind die Ergebnisse, die Shirono, Endo und Daiguji im Jahr 2005 über Wasser in Zeolithen mit Faujasitstruktur auf der Grundlage von Molekulardynamiksimulationen publizierten [187]. Diese Simulationen fanden in den Systemen NaX (Si/Al = 1) und NaY (Si/Al = 2) bei unterschiedlichen Wasserbeladungen statt. Die Wassermoleküle wurden anfangs im Superkäfig zufallsverteilt, um sich dort selbst im Rahmen der Simulation bei 300 K anzuordnen. Dahingegen wurden die Zeolithstruktur und insbesondere auch die Position der Natrium-Kationen als fest und unbeweglich vorgegeben.²⁴ Letzteres hat zur Folge, dass die Kationen auf Positionen SII die Wassermoleküle am Eindringen in die Sodalithkäfige hindern. Somit sind diese klei-

²³Diese Annahme stimmt mit dem bereits vorgestellten Modell von Hunger et al. überein [94].

²⁴Für NaX wurden je 4 Kationen pro 1/8 Elementarzelle auf den Positionen SI', SII und SIII vorgegeben. Im System NaY befanden sich je 2 Kationen auf den Positionen SI und SIII sowie 4 Kationen auf den Positionen SII. Letztere sind also in beiden Systemen vollständig besetzt und blockieren den Zugang zu den Sodalithkäfigen. Für die Adsorption von Wasser sind somit im Wesentlichen nur die Kationen auf SII- und SIII-Positionen relevant [187].

nen Käfige für Wasser blockiert, genauso wie in den durch Einbringung von Salz präparierten Proben von Boddenberg et al. oder den entsprechenden Proben in der hier vorliegenden Arbeit.

Aus den Simulation erhalten Shirono et al. Verteilungsfunktionen für die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle sowie zwischen den Wassermolekülen und den verschiedenen Kationenpositionen bei allen Beladungen.²⁵ Die darauf beruhende Interpretation lautet wie folgt: Bei geringer Beladung werden sowohl in NaX wie in NaY die Wassermoleküle an den Kationen auf SIII-Positionen adsorbiert. Bei etwas höherer Beladung adsorbieren die Wassermoleküle in NaY weiterhin vorzugsweise um die Kationen auf SIII-Positionen und bilden dort eine zweite Hydratationsschicht, es entstehen also Cluster aus Wassermolekülen (mit typischen O–O-Abständen von 2,8 Å). In NaX adsorbieren die Wassermoleküle stattdessen an weiteren dort vorhandenen Kationen, und entlang der Wände bildet sich demnach eine Monolage aus Wassermolekülen aus. Bei vollständiger Beladung mit Wasser verteilen sich die Moleküle in NaY gleichmäßig im gesamten Superkäfig, während sie in NaX weiterhin bevorzugt am Rand der Käfige und im Bereich der zwölfzähligen Ringe zwischen zwei Superkäfigen adsorbiert werden.

Die Beobachtung einer Clusterbildung bei mittlerer Beladung und von gleichmäßig verteilten Molekülen bei hoher Beladung in NaY deckt sich mit der Interpretation von Boddenberg et al., allein als Ausgangspunkt der Cluster werden einmal Kationen auf SII und einmal auf SIII-Positionen angenommen [23]. Dass Wassermoleküle in NaX bevorzugt im Bereich der Übergänge zwischen zwei Superkäfigen adsorbiert werden, entspricht wiederum der Beobachtung von Hunger et al. [94].

Die Simulationen von Shirono et al. ermöglichen auch Aussagen zur differentiellen Adsorptionswärme. In grober Übereinstimmung mit der Messung durch Boddenberg et al. – die simulierten Daten liegen durchweg etwa 10 % höher als die gemessenen und sind weniger fein aufgelöst – zeigt sich ein dreistufiger Prozess mit hohen Energien für die ersten Wassermoleküle, einem starken Abfall auf ein nahezu konstantes Plateau bei mittleren Beladungen und ein erneut starker Abfall bei hohen Beladungen.

Schließlich haben Shirono et al. aus der mittleren quadratischen Verschiebung der Wassermoleküle den Diffusionskoeffizienten für Wasser in den Zeolithen NaX und NaY bei 300 K in Abhängigkeit von der Beladung berechnet. Demnach nimmt die Diffusivität von kleinen zu mittleren Beladungen hin zu, um dann zu großen Beladungen hin wieder leicht abzufallen. Dieser Effekt ist bei NaX ausgeprägter als bei NaY, in letzterem System ist die Diffusion auch durchweg schneller. Alle diese Beobachtungen erscheinen sinnvoll, etwa im Zusammenhang mit dem Verlauf der differentiellen Adsorptionswärmen. Die Befunde stehen überdies in guter Übereinstimmung mit unseren Messungen an Wasser in Zeolithen NaY bei blockierten Käfigen.²⁶

²⁵Häufige Abstände sind demnach zwischen Kationen und Sauerstoffen der Wassermoleküle ungefähr 2,3 Å und 4,2 Å, zwischen den Wassermolekülen 2,8 Å [187].

²⁶Shirono et al. errechnen ausweislich ihrer Auftragung bei etwa 18 Wassermolekülen pro Superkäfig

In jüngster Zeit haben William A. Kamitakahara und Noboru Wada die Ergebnisse ihrer Untersuchungen an wasserbeladenen NaA- und NaX-Zeolithen mittels Quasielastischer Neutronenstreuung vorgestellt [120]. Als Besonderheit ihrer Messungen betonen sie die hohe Energieauflösung von weniger als 1 μeV bei gleichzeitig hoher Signalintensität. Die vermessene NaA-Probe wurde bis zu einem Massenzuwachs von 20 % mit Wasser gefüllt, die beiden NaX-Proben zu 22 % und 28 %. Dem entsprächen nach Aussage der Autoren im Fall der NaX-Proben 42 respektive 53 Wassermoleküle pro Einheit aus Sodalith- und Superkäfig. Die hohen Zahlen verwundern und tatsächlich sind die Angaben falsch: Die Autoren gehen irrtümlicherweise von jeweils vier Super- und Sodalithkäfigen je Elementarzelle aus. Richtig sind jeweils acht Käfige [9, 23, 24, 80, 169], wovon man sich leicht durch den Vergleich der Abmessungen von Käfigen und Elementarzelle überzeugen kann. Eine genauere Rechnung ergibt, dass die von Kamitakahara und Wada untersuchten NaX-Proben tatsächlich mit 20,5 beziehungsweise 26 Wassermolekülen pro Sodalith- und Superkäfig gefüllt waren.

Die Messungen von Kamitakahara und Wada fanden bei Temperaturen zwischen 250 und 330 K statt. Die erhaltenen Streufunktionen $S(Q, \omega)$ werden infolge ihres großen Wirkungsquerschnitts weitgehend durch den Beitrag der Protonen der Wassermoleküle bestimmt, so dass in Verbindung mit der hohen Energieauflösung Aussagen zur Wasserdynamik in den Zeolithen auf sehr kleinen Längenskalen getroffen werden können. Die vielleicht wichtigste Aussage ergibt sich aus dem Umstand, dass der scheinbar elastische Anteil der Streuung sowohl in NaA- wie in NaX-Zeolithen bei Impulsüberträgen oberhalb von $Q = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ auf einem Plateau verharret. Das führen die Autoren auf Wassermoleküle zurück, die innerhalb der Auflösung der Messung immobil bleiben. In beiden untersuchten Systemen bleibt dieser *immobile* Anteil zwischen 280 und 320 K weitgehend konstant bei etwa 20 %, bei tieferen Temperaturen bis hin zu 250 K nimmt dieser Anteil bis auf etwa 50 % zu. Mittels einer vereinfachten Betrachtung errechnen die Autoren weiterhin aus dem Streuvektor Q eine Längenangabe, die die Größe der eingrenzenden Geometrien für den *mobilen* Anteil der Wassermoleküle widerspiegelt. Demnach sind die mobilen Wassermoleküle in ihrer Bewegung auf Längen zwischen 6 \AA (bei 250 K und in beiden Systemen) und 11 \AA (bei 320 K in NaA) beziehungsweise 18 \AA (bei ebenfalls 320 K in NaX) beschränkt, das entspricht grob dem jeweiligen Durchmesser der großen Käfige in den Systemen.

Die Autoren bieten zwei mögliche Interpretationen für ihren experimentellen Befund: Entweder wird der immobile Anteil durch Wassermoleküle in den Sodalithkäfigen repräsentiert, oder es handelt sich um Moleküle die unmittelbar an den Wänden oder den Natriumionen adsorbiert und damit chemisch sehr fest gebunden sind. Zumindest im ersteren Fall müsste der immobile Anteil beladungsabhängig

ungefähr $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, bei 4 Wassermolekülen ca. $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [187]. Beide Werte liegen im Bereich unserer Messungen. (Vgl. Abb. 4.15 auf S. 173.)

sein. Dafür gibt es schwache Anzeichen aber keinen völlig eindeutigen Befund. Aus der Anpassung von einfachen Modellen für Sprungdiffusion an die experimentellen Daten erhalten Kamitakahara und Wada schließlich lokale Diffusionskoeffizienten und mittlere Verweilzeiten. Allerdings sind diese Werte, nach Aussage der Autoren, aufgrund von unklaren Modellannahmen mit hohen Unsicherheiten verbunden. Die Diffusivitäten liegen etwa um den Faktor drei bis vier über den von uns gemessenen Werten bei der entsprechenden Temperatur. Das mag sinnvoll sein, wenn man sie mit den Autoren als Diffusivitäten innerhalb der Käfige deutet. Die Diffusion auf größeren Skalen wäre demgegenüber verlangsamt anzunehmen.

Im Februar 2009, ein knappes Jahr, nachdem der Artikel von Kamitakahara und Wada in *Physical Review E* erschienen ist, reicht eine Gruppe um Pierfranco Demontis und Hervé Jobic eine Studie zur Diffusion von Wasser in den Zeolithen NaX und NaY beim *Journal of Physical Chemistry C* zur Veröffentlichung ein [42]. Neben Molekulardynamiksimulationen haben Demontis et al. ebenfalls Quasielastische Neutronenstreuung für ihre Untersuchungen benutzt. Obwohl am *Institut Laue-Langevin* in Grenoble und nicht in Japan am *NIST Center Neutron Research* durchgeführt, stimmen die Parameter der jeweils eingesetzten Rückstreu-Spektrometer praktisch überein: Gleicher Energiebereich (bis ± 11 μeV), ähnliche Energieauflösung (0,5 μeV beziehungsweise kleiner 1 μeV) und vergleichbare Streuvektoren ($Q = 0,5 \dots 1,6$ \AA^{-1} bei Demontis et al., $Q = 0,25 \dots 1,75$ \AA^{-1} bei Kamitakahara und Wada) [42, 120]. Nichtsdestotrotz ignorieren Demontis et al. die vorangegangene Veröffentlichung vollkommen.

Man muss zugestehen, dass die Temperaturbereiche bei den Messungen nicht übereinstimmen: Demontis et al. haben ihre Proben zwischen 350 und 450 K durch Neutronenstreuung und zwischen 330 K und 770 K in den MD-Simulationen untersucht.²⁷ Aber auch wenn die Untersuchungen sich nur ergänzen, wäre eine Bezugnahme auf die ältere Arbeit angemessen gewesen, zumal die Temperaturbereiche aneinander anschließen und auch die Beladungen vergleichbar sind: In den von Demontis et al. mittels Neutronenstreuung untersuchten Proben waren 7,5, 15 und 25 Wassermolekülen je 1/8 Elementarzelle adsorbiert.

Die Autoren legen Wert auf die Feststellung, dass aus den Messergebnissen der Quasielastischen Neutronenstreuung nur Aussagen zur Translationsdiffusion der Wassermoleküle getroffen werden können, da Rotation und Vibration der Moleküle zu schnell sind, um im Zeitfenster der Messung (1...10 ns) erfasst werden. Aus den eigentlichen Messdaten erhalten die Autoren durch Fouriertransformation ein Ener-

²⁷So zumindest die Angaben im eigentlichen Artikel. Das ergänzend dazu online offerierte Material (http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/jp901587a/suppl_file/jp901587a_si_001.pdf) ist offensichtlich nur wenig aufbereitet worden. Es lässt erkennen, dass die Neutronenstreuung nur bei jeweils zwei Temperaturen, bei 350 und 400 K, stattfand. Nur bei 350 K und auch nicht für alle Beladungen wurden experimentell Diffusionskoeffizienten bestimmt [42]. Ansonsten sind in dem Material Diffusionskoeffizienten angegeben, die aus älteren PFG-NMR-Messungen von Kärger et al. inter- oder extrapoliert wurden.

giespektrum, dass sich bei jeder Beladung durch eine Lorentz-Verteilung anpassen lässt. Eine kleinere Halbwertsbreite deutet hier grundsätzlich auf eine geringere Mobilität der Moleküle hin. Den Diffusionskoeffizienten erhält man aus einem Vergleich mit den nach einem Modell für Sprungdiffusion berechneten Halbwertsbreiten. Angeblich seien jedoch zumindest bei kleinem Q , also auf einer großen Längenskala, die Diffusionskoeffizienten unabhängig vom gewählten Modell. Merkwürdig muss aber dann erscheinen, warum Demontis et al. trotz ihres umfangreichen Messprogramms mit zwei Systemen, unterschiedlichen Beladungen und Temperaturen nur insgesamt vier tatsächlich aus der Messung bestimmte Diffusionskoeffizienten veröffentlichen.

Die im Folgenden diskutierten Befunde stammten im Wesentlichen aus den Molekulardynamiksimulationen. Die hieraus erhaltenen Diffusivitäten liegen insbesondere bei NaY etwas über den experimentellen Werten. Sie liegen aber noch etwa eine Größenordnung unterhalb der Werte in einer großen Menge Wasser bei derselben Temperaturen und sind im Zeolithen NaX geringer als in NaY bei derselben Temperatur und Beladung. Diese Erkenntnisse sind wenig überraschend und decken sich auch mit unseren Messungen. Bei kleinen Beladungen hängen die Diffusionskoeffizienten kaum vom Beladungsgrad ab. Mit zunehmender Beladung steigen sie dann auf einen maximalen Wert bei mittlerer Beladung, um zu hohen Beladungen hin wieder leicht abzufallen. Für die Aktivierungsenergien gilt, dass sie von hohen Werten bei kleinen Beladungen (etwa 30 kJ/mol) auf geringe Werte bei vollständiger Beladung (etwa 10 kJ/mol) abfallen.

Die Erklärung der Befunde durch Demontis et al. ist einfach: Bei kleineren Beladungen existiert eine höhere Energiebarriere, die eine geringere Diffusivität bewirkt; bei vollständiger Beladung behindern sich die Wassermoleküle gegenseitig bei der Diffusion. Interessant ist die Deutung der Beobachtung, wonach bei einer Beladung von NaY mit 7,5 Wassermolekülen je $1/8$ Elementarzelle die Diffusivität ein lokales Minimum und die Aktivierungsenergie ein lokales Maximum aufweisen: Demnach stehen im untersuchten System ($\text{Si}/\text{Al} = 2,43$, wie bei unseren Proben!) vier Kationen pro Superkäfig als Adsorptionszentren zur Verfügung. Jedes dieser Kationen wäre demnach in der Lage bis zu zwei Wassermoleküle zu binden. Weitere Wassermoleküle würden dann an anderen, energetisch weniger begünstigten Orten adsorbiert und könnten leichter diffundieren.

Pierfranco Demontis und Giuseppe Baldovino Suffritti von der Universität von Sassari auf Sardinien sind spezialisiert auf Molekulardynamiksimulationen und haben in den letzten 25 Jahren zahlreiche Arbeiten zur Dynamik von Gastmolekülen in Zeolithen publiziert, die hier nicht alle vorgestellt werden können. Zuletzt erschien von ihnen im Rahmen eines Sonderheftes der Zeitschrift *Journal of Physics: Condensed Matter* über Wasser an Grenzflächen ein Beitrag zur Wasserdynamik unter anderem im Zeolithen NaA [43]. Aus den Simulationen der vollständig befüllten Zeolithe entnehmen die Autoren temperaturabhängige Zeitkonstanten für die Rotation der Wassermoleküle. Eine Arrheniusauftragung ergibt drei Temperaturbereiche mit Übergangstemperaturen von 166 K und 217 K, zwischen denen unterschieden

wird: Oberhalb der letztgenannten Temperatur, gekennzeichnet durch eine hohe Aktivierungsenergie, sei das Verhalten des Wassers flüssigkeitsartig, zwischen 217 K und 166 K bei einer Aktivierungsenergie $E_A = (8,6 \pm 0,4)$ kJ/mol festkörperähnlich und schließlich unterhalb von 166 K glasartig. Die in diesem Bereich stark verringerte Aktivierungsenergie $E_A = (1,35 \pm 0,05)$ kJ/mol erkläre sich durch kollektive Bewegungen von Sub-Clustern.

3.2.3 Jüngste Erkenntnisse zur Wasserdynamik aus der Deuteronen-NMR

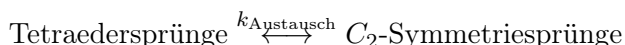
Eine sehr umfassende Arbeit zur Wasserdynamik in Zeolithen haben im Jahr 2008 Bernie O'Hare et al. veröffentlicht [155]. Die Autoren setzten – vermutlich als eine der ersten Gruppen – verschiedene Methoden der Deuteronen-NMR ein, um die Bewegung von Wassermolekülen in Zeolithen zu untersuchen. Damit gelingt es, die Bewegungsprozesse der Moleküle sehr viel detaillierter zu untersuchen, als dies mit den bisherigen Methoden möglich war. Die Messungen beschränken sich indes auf den Zeolith NaA und das Schichtsilikat Kanemit. Diese Systeme sollen aber stellvertretend für Wasser auch in anderen porösen Silikaten stehen. Insofern erscheint es lohnenswert, die Ergebnisse von O'Hare et al. an dieser Stelle genauer zu betrachten, da auch in den von uns untersuchten NaY-Zeolithe ähnliche Bewegungsprozesse angenommen werden können.

Die NaA-Proben wurden erst entgast und dann vollständig mit deuteriertem Wasser befüllt.²⁸ Anschließend aufgenommene ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren an den deuterierten Proben zeigen keine Verunreinigungen und die ^{23}Na -MAS-NMR-Spektren einen nur relativ langsamen Austausch der Natriumionen zwischen ihren Plätzen. Die eigentliche experimentelle Arbeit bestand dann in Deuteronen-NMR-Messungen mittels acht (!) verschiedener Spektrometer mit Magnetfeldern zwischen 7 und 14 T. Neben Spektren bei verschiedenen Temperaturen wurden frequenz- und temperaturabhängig die longitudinale Relaxationszeit T_1 sowie temperaturabhängig die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmt.

Um die so gewonnenen, umfangreichen Messergebnisse auszuwerten, wurden vorab einige Überlegungen und theoretische Berechnungen angestellt. Aus älteren eigenen Arbeiten bringen die Autoren die Erfahrung mit, dass Wasser bei Raumtemperatur in porösen Silikaten Festkörpereigenschaften zeigt: Kurze, feldabhängige Deuteronen- T_1 -Zeiten und eine scharfe Deuteronenresonanz deuten dort auf Tetraedersprünge der O–D-Bindungen hin und jedenfalls nicht auf isotrope Rotationsdiffusion, wie

²⁸Eine weitere NaA-Probe wurde mit H_2O befüllt und während der Befüllung mit Infrarot-Adsorptionsspektroskopie untersucht. Das Spektrum im Bereich der O–H-Streckschwingungen zeigt bei höheren Befüllungsgraden zwei breite, eng beieinander liegende Signale, ähnlich wie das Hunger et. al für NaX beobachtet haben [94]. Das Signal bei 3230 cm^{-1} ordnen O'Hare et al. Wassermolekülen zu, die durch Wasserstoffbrücken wie in Eis miteinander verbunden sind. Das Signal bei 3360 cm^{-1} sei auf Wassermoleküle zurückzuführen, die um die Natriumionen angeordnet sind [155].

man sie aus unterkühltem Wasser kennt. Hingegen weiß man ausweislich der Deuteronenspektren und Stimulierten Echo-Messungen in reinem Eis I_h, dass dort die Diffusion von Bjerrum-Defekten zu Tetraedersprüngen und langsameren 7-Platz-Sprüngen führt [73]. In den meisten Kristallhydraten schließlich beobachtet man bei Raumtemperatur C₂-Symmetriesprünge, also einen Austausch der Protonen beziehungsweise Deuteronen innerhalb eines Wassermoleküls. Für alle diese drei möglichen Bewegungsprozesse, also isotrope Rotationsdiffusion, Tetraedersprünge und C₂-Symmetriesprünge, geben O'Hare et al. in ihrem Aufsatz Funktionen der spektralen Dichte an, um daraus den Verlauf der longitudinalen und transversalen Relaxationsraten berechnen zu können. Mit Verweis auf die verschiedenen Populationen von Wassermolekülen in den Käfigen der Zeolithe, nämlich im unmittelbaren Einflussbereich der Natriumionen und in größerer Entfernung davon, die mutmaßlich auch ein unterschiedliches Bewegungsverhalten zeigen, wurde schließlich noch ein weiteres Modell entwickelt: Danach vollführen Wassermoleküle, die direkt an den Natriumionen angeordnet sind, C₂-Symmetriesprünge, während bei allen anderen Wassermolekülen Tetraedersprünge auftreten. Zwischen beiden Populationen wird ein Austausch mit konstanter Austauschrate k angenommen:



Sowohl für das Modell mit Tetraedersprüngen wie für das mit C₂-Symmetriesprüngen wurden theoretische Spektren in Abhängigkeit von der jeweiligen Sprungrate berechnet. Bei niedrigen Sprungraten ergibt sich jeweils ein Pakespektrum, bei hohen Sprungraten entsteht für das Tetraedersprungmodell eine schmale, Linie, für das Modell mit den C₂-Symmetriesprüngen hingegen eine breitere Linie. Eine solche Breite Linie beobachtet man auch bei den experimentell gemessenen Spektren in der Mitte des Pakespektrums bei mittleren Temperaturen (200 bis 232 K). Sie wird zu hohen Temperaturen immer dominanter gegenüber dem Pakespektrum, ehe dieses oberhalb von 230 K schließlich ganz verschwindet. Das kombinierte Modell mit Tetraedersprüngen und im Vergleich dazu schnelleren C₂-Symmetriesprüngen kann im Wesentlichen alle Merkmale des gemessenen Spektrums über den gesamten Temperaturbereich wiedergeben. Dabei werden die beiden Populationen gleich groß angenommen, jedoch ändern sich die beiden Sprungraten und die Austauschrate gegenüber der Quadrupolkopplungskonstante mit der Temperatur.

Das kombinierte Modell wird von den Autoren aber vor allem deshalb favorisiert, weil es als einziges in der Lage ist, den temperatur- und frequenzabhängigen Verlauf der T_1 -Zeiten zu erklären. Eine Feldabhängigkeit der Relaxationszeit tritt etwa bei einer großen Menge Wasser nicht auf. Sowohl aus den berechneten Spektren wie aus den Verläufen der T_1 -Zeiten lassen sich Aktivierungsenergien für die beteiligten Prozesse bestimmen. Sie stimmen erstaunlich gut überein, was die Konsistenz des gewählten Modells unterstreicht. Es ergibt sich für die Tetraedersprünge 17 kJ/mol und für die C₂-Symmetriesprünge 19 kJ/mol. Allein der Verlauf der T_2 -Zeiten konnte

innerhalb des Modells nicht vollständig erklärt werden, jedoch wichen die mittels unterschiedlicher Messmethoden ermittelten T_2 -Zeiten auch voneinander ab.

3.2.4 Zusammenschau der bisherigen Forschungsarbeiten

Eine Zusammenschau aller bisher vorgestellter Arbeiten zur Wasserdynamik in Zeolithen ergibt einige Übereinstimmungen und doch längst kein einheitliches Bild: Relativ unstrittig scheint, dass die Adsorptionsplätze nahe der Natriumkationen in den Superkäfigen von NaX und NaY energetisch begünstigt sind und dass sich deshalb um diese Kationen Cluster aus Wassermolekülen bilden [23, 42, 94, 187]. Wo genau diese Kationen in den Superkäfigen angeordnet sind, ob auf Positionen SII/II* oder SIII/III', mag vom untersuchten System abhängen und zudem einer statistischen Verteilung unterliegen [124]. Wie groß diese Cluster maximal werden, ob tatsächlich sechs bis sieben Wassermoleküle sich um ein Natriumkation gruppieren, wie von Boddenberg et al. angenommen [23], bleibt unklar. Bei vollständiger Beladung jedenfalls stellt sich die Situation verändert dar: Die Wassermoleküle verteilen sich dann gleichmäßig über den Käfig [187] oder bilden eine flüssige Phase (*»pore liquid«*) [23, 169]. Gibt es tatsächlich einen Phasenübergang hin zu hohen Beladungen, wie das von Hunger et al. für NaX angenommen wird [94], oder koexistieren verschiedene Bereiche mit unterschiedlich gebundenen Wassermolekülen nebeneinander [39, 80, 120, 169], wobei sich mit der Beladung die Anteile ändern und es einen schnellen Austausch zwischen diesen Bereichen gibt [39, 80]?

Am unklarsten erscheint die Situation hinsichtlich des Wassers in den Sodalithkäfigen: Werden dort die Wassermoleküle zuerst adsorbiert? Sind zumindest die Adsorptionsplätze dort gegenüber denen in den Superkäfigen energetisch begünstigt [14, 23, 77]? Die neueren Veröffentlichungen verwerfen Ersteres [42, 94, 124]. Eine Klärung des Widerspruchs wäre denkbar, wenn man den Umstand berücksichtigt, dass der Austausch der Wassermoleküle zwischen großen und kleinen Käfigen durch die Natriumionen auf den Positionen SII/SII* behindert ist [14, 124, 187]. Dann wären die Adsorptionsplätze in den Sodalithkäfigen zwar energetisch begünstigt, aber eine bevorzugte Besetzung dieser Plätze würde voraussetzen, dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat [23]. Darauf deuten auch unsere gravimetrischen Messungen während des Befüllens von NaY-Zeolithen hin (Abb. 3.3): Der Adsorptionsprozess scheint sich auf mehreren, darunter auch großen Zeitskalen abzuspielen.

Was die Wasserdynamik auf mesoskopischen Größenskalen innerhalb der Zeolithkristallite in Abhängigkeit von der Beladung und dem Kationengehalt betrifft, stimmen die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Gruppen weitgehend überein: Demnach steigt die Diffusivität von kleinen zu mittleren Beladungen an, was sich dadurch erklärt, dass die zuerst adsorbierten Wassermoleküle an energetisch begünstigten Positionen adsorbiert werden. Hin zu großen Beladungen ist dann wieder eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten zu beobachten, da die Wassermoleküle sich

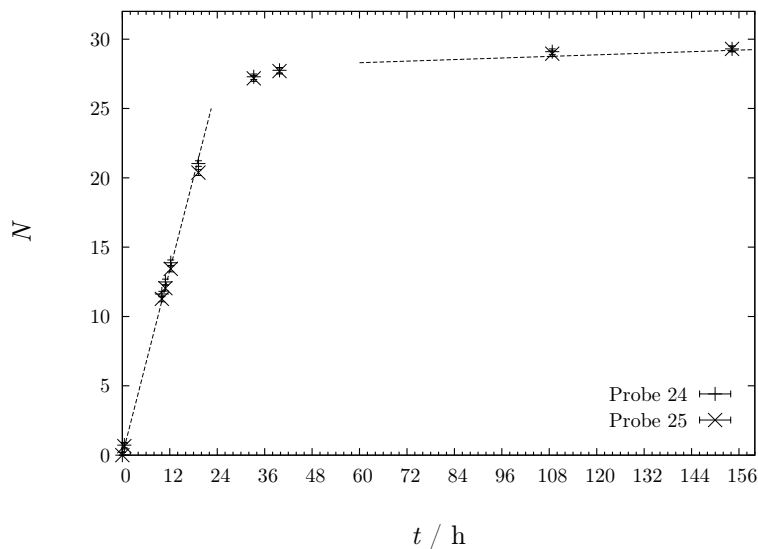


Abbildung 3.3: Zwei Proben des Zeoliths NaY wurden mindestens 12 Stunden bei 400°C unter Vakuum entgast und anschließend einer H₂O/D₂O-Atmosphäre ausgesetzt. In unregelmäßigen Abständen wurde die Massenzunahme bestimmt. Sie ist hier aufgetragen in der Anzahl N der Wassermoleküle pro 1/8 Elementarzelle. Bis etwa 27 Wassermoleküle werden relativ schnell innerhalb von Stunden bei konstanter Massenzunahme pro Zeit adsorbiert. Die Adsorption von weiteren Wassermolekülen erfolgt stark verzögert auf der Zeitskala von Tagen. Dass auch innerhalb von einer Woche noch nicht mehr als 30 Wassermoleküle adsorbiert wurden, mag im Umkehrschluss daran gelegen haben, dass während des Ausheizvorgangs von etwa zwölf Stunden Dauer nicht alle Moleküle desorbiert wurden. Darauf deuten auch die Messungen von Kirschhock et al. eben an solchen »verbleibenden« Wassermolekülen [124]. Die gestrichelten Linien in dieser Auftragung dienen nur der Veranschaulichung.

gegenseitig bei der Diffusion behindern [42, 187]. Auf kleineren Skalen, innerhalb der großen Käfige, scheint die Dynamik schneller zu sein [120]. Wie genau sich dort die lokalen Bewegungsprozesse vollziehen, wurde indes erst durch eine Gruppe, nämlich von O'Hare et al. in NaA, untersucht.

3.3 Messungen der Diffusion von Wasser in Zeolithen

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit soll neben der Aufklärung der lokalen Wasserdynamik die Messung der Diffusion von Wasser in den Zeolithen sein. Das mag wenig ambitioniert erscheinen, ist doch Wasser ein allgegenwärtiges Molekül und sind Zeolithe – wie wir gelernt haben – seit einem Viertel Jahrtausend bekannt.

Und bei der Messung des Diffusionskoeffizienten geht es doch »nur« darum, die thermisch aktivierte Bewegung der Wassermoleküle für die verschiedenen Systeme bei unterschiedlichen Bedingungen zu quantifizieren. Dazu aber ist es nötig, die räumliche Position der Wassermoleküle über einen gewissen Zeitraum zu verfolgen. Das ist nun wiederum schon unter normalen Umständen keine ganz einfache Aufgabe, denn einzelne Moleküle zu detektieren und abzubilden, gehört noch immer zu den aktuellen Herausforderungen der Physik. Und hier soll es nun darum gehen, die Wassermoleküle innerhalb der umgebenden Zeolithstruktur zu verfolgen. Man muss dazu gewissermaßen in die Kristallite hineinschauen. Zu den auf den ersten Blick erstaunlichen Tatsachen mag dabei gehören, dass diese Aufgabe einfacher wäre, wenn die Kristallite nur größer wären. Größer deshalb, weil man meist die Diffusion innerhalb der Zeolithe messen möchte, ohne dass Randeffekte die Messung beeinflussen.

3.3.1 Eine bemerkenswerte Pionierarbeit

Der schwedische Chemiker Arne Tiselius²⁹ besaß große Kristallite. Er hatte seine Heulanditkristalle eigenhändig auf den Färöerinseln aufgesammelt. In einer vielzitierten Arbeit hat der spätere Nobelpreisträger 1934 beschrieben, wie er die Diffusion von Wasser im Zeolithen Heulandit gemessen hat, indem er sich nämlich den Umstand zunutze machte, dass die Doppelbrechung von Licht durch die Einkristalle von der Wasserkonzentration abhängig ist [205]. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Wasserkonzentration im Zeolithen hatte Tiselius vorab bestimmt. Sodann verfolgte er unter dem Polarisationsmikroskop die Eindiffusion des Wassers in einen zuvor entwässerten Einkristall. Sein umfangreiches Messprogramm umfasste eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit von der Konzentration, dem Druck, der Temperatur und der Richtung im Kristall. Auffällig war insbesondere das Ergebnis der konzentrationsabhängigen Messung: Demnach ist die Diffusivität bei kleiner Konzentration sehr gering, steigt dann deutlich an, verharrt bei mittleren Konzentrationen auf einem Plateau, um dann bei vollständiger Wasserbefüllung wieder leicht abzufallen. Tiselius bringt diese Ergebnisse – vermutlich zu Recht, wie wir aus dem vorangehenden Abschnitt wissen – in einen Zusammenhang mit den ebenfalls konzentrationsabhängigen Sorptionswärmen. Bezüglich der Abnahme der Diffusivität bei hohen Konzentrationen vermutet er, dass »die Gitterkanäle wohl als mehr oder weniger blockiert anzunehmen sind« [205]. Beachtenswert auch, was Tiselius damals über die Richtungsabhängigkeit der Diffusion in Heulandit in

²⁹Arne Tiselius (1902-1971) studierte in Uppsala Chemie und forschte dort Anfang der 1930er Jahre auf dem Gebiet der Adsorption und Diffusion in Zeolithen. Später ging er als Stipendiat der Rockefeller-Stiftung für ein Jahr nach Princeton. Nach seiner Rückkehr erhielt er 1938 eine Professur in Uppsala, ab 1946 arbeitete er dort an der neugegründeten Fakultät für Biochemie. »Für seine Forschungen zur Elektrophorese und Adsorptionsanalytik, insbesondere für seine Entdeckungen betreffend der komplexen Natur von Serum-Proteinen« erhielt er 1946 den Nobelpreis für Chemie.

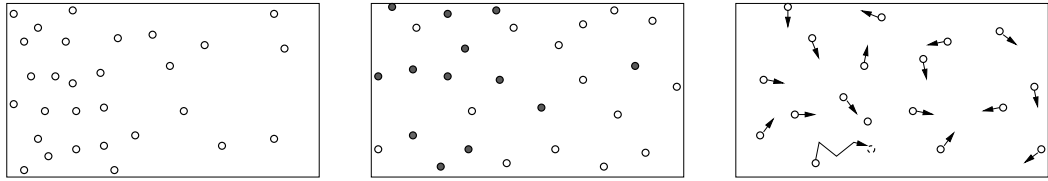


Abbildung 3.4: Die Skizzen verdeutlicht schematisch von links nach rechts Transport-, Tracer- und Selbstdiffusion. Im linken Bild sind die Teilchen links stärker konzentriert als rechts. Die Folge ist ein effektiver Massentransport nach rechts, der durch die Transportdiffusion beschrieben wird. Im mittleren Bild ist die Konzentration der Teilchen überall gleich. Allerdings sind einige Teilchen markiert, in der Praxis zum Beispiel durch die Verwendung radioaktiver Isotope. Die Konzentration der markierten Teilchen ist links höher als rechts. Die Konzentration dieser *Tracer* lässt sich ortsabhängig bestimmen und daraus auf die Tracerdiffusion schließen. Im rechten Bild ist echte Selbstdiffusion gezeigt. Um sie zu messen, müsste man für die Teilchen ermitteln, wie weit sie sich in einer gewissen Zeit von ihrem Ausgangspunkt entfernt haben. Sofern man davon ausgehen kann, dass die Markierung die Eigenschaft der Teilchen nicht wesentlich ändert, sind Tracer- und Selbstdiffusion identisch. Nur sofern die Konzentration der Teilchen ihre Mobilität nicht beeinflusst – wovon man im Allgemeinen *nicht* ausgehen kann –, sind auch Transport- und Selbstdiffusion gleich.

Erfahrung gebracht hat: Es zeigt sich nämlich eine deutliche Anisotropie. Bei 20°C ist die Diffusivität in zwei Richtungen identisch, in die dritte Richtung jedoch stark verringert: $D_{201} = D_{20\bar{1}} = 11,6 \cdot D_{101}$. Zum damaligen Zeitpunkt war die Kristallstruktur von Heulandit noch nicht vollständig bekannt. Aus röntgenographischen Messungen konnte nur vermutet werden, dass die Kristalle aus Schichten aufgebaut sind. Heute weiß man, dass Heulandit tatsächlich eine lamellare Struktur aufweist (vgl. Kap. 1.2.2), senkrecht zu den parallelen Schichtebenen ist die Diffusion von Wassermolekülen deutlich erschwert. Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten, die Tiselius separat für die unterschiedlichen Richtungen bestimmt hat, vermochte er Aktivierungsenergien zu bestimmen. Es ergaben sich die Werte $E_A = 22,6 \text{ kJ/mol}$ für 201 und 20 $\bar{1}$ und $E_A = 38,3 \text{ kJ/mol}$ für 001. Diese Aktivierungsenergien erscheinen aus heutiger Sicht ebenso vernünftig wie die absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten von $D_{201} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_{001} = 0,23 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ bei mittlerer Wasserbeladung und 20°C.

3.3.2 Unterschiedliche Diffusivitäten

Die Ergebnisse von Tiselius' erster umfassender Untersuchung zur Diffusion von Wasser in Zeolithen erstaunen ob ihrer Zuverlässigkeit. Leider lässt sich das nicht für alle der vielen nachfolgenden Veröffentlichungen über Diffusionsmessungen an Zeolithen behaupten. Denn deren Ergebnisse widersprechen sich häufig signifikant, teils um mehrere Größenordnungen [113].

Der Grund für diese beträchtlichen Differenzen, die die Wissenschaft über Jahr-

zehnte hinweg beschäftigt haben, sind verschiedene Messmethoden, die jeweils spezifischen Restriktionen unterworfen sind und vor allem ganz unterschiedliche Größen messen: Wesentlich ist vor allem die Unterscheidung danach, ob das System im Gleichgewicht vermessen wird oder nicht. Tiselius' Messung fand während der Absorption von Wasser statt, sein System war also im Ungleichgewicht. Was er dadurch gemessen hat war die *Transportdiffusion* in Heulandit. Eine Messung der *Selbstdiffusion* setzt dagegen in der Regel Gleichgewichtsbedingungen voraus.³⁰

Die Abbildung 3.4 soll die Unterschiede verdeutlichen. Wichtig ist weiterhin, nach der mittleren Länge der Diffusionspfade zu unterscheiden, die während einer Messung von den Molekülen zurückgelegt werden [115]. Mit makroskopischen Untersuchungsmethoden wird die Diffusion in einer Lage oder einem Pellet aus Zeolithen bestimmt. Mesoskopische Techniken betrachten einen einzelnen Kristalliten als Ganzes. Hier wären Tiselius' Messungen einzuordnen. Allein mikroskopische Techniken erlauben es hingegen, die intrakristalline Diffusion, also die Diffusion innerhalb eines Kristalliten unbeeinflusst von Oberflächeneffekten, zu messen.³¹ Sie ist in der Regel um mehrere Größenordnungen langsamer als die Diffusion der Moleküle in der Gasphase zwischen benachbarten Zeolithen. Letztere bestimmt aber in der Praxis den Wert, den man mit makroskopischen Methoden misst.

3.3.3 Methoden der Diffusionsmessung

Eine Einführung in die verschiedenen Techniken der Diffusionsmessung in porösen Festkörpern füllt ganze Handbücher. Jörg Kärger hat sich in den letzten Jahren als Herausgeber und Autor für verschiedene solche Handbücher hervorgetan [86, 109, 111, 112, 114, 115, 119]. Allein die mehrfach in seinen Veröffentlichungen abgedruckte graphische Übersicht über die Messmethoden und das Jahr ihrer erstmaligen Anwendung für Diffusionsmessungen in Zeolithen beeindruckt und weist daraufhin, dass insbesondere seit Mitte der 1970er Jahre die Anzahl der verwendeten

³⁰ Rein formal ist der Zusammenhang zwischen Selbstdiffusion D_S und Transportdiffusion D_T bei einer Konzentration c der adsorbierten Moleküle im Gleichgewicht und einem Druck p durch die Darkengleichung gegeben [112]:

$$D_T = D_S \frac{d \ln p}{d \ln c}$$

Allein in der Praxis vermag eine Umrechnung – sofern möglich – die Widersprüche selten aufzulösen.

Eine detailliertere Auseinandersetzung mit der Theorie der Selbst- und Transportdiffusion sowie den jeweiligen Messmethoden findet sich im Handbuchbeitrag von Helmut Mehrer [147].

³¹ Die Klassifikation folgt der Einteilung von Jörg Kärger [115]. Sie mag nicht völlig überzeugen, da sie Bewegungen auf noch kleineren Skalen, wie sie etwa die Neutronenstreuung aufzuklären vermag, vernachlässigt. Weiterhin erstaunt es, dass Kärger die PFG-NMR zu den mikroskopischen Techniken zählt, ungeachtet der Schwierigkeiten, dass damit in der Praxis häufig die *interkristalline* und nicht die *intrakristalline* Diffusion gemessen wird, wie seine eigenen Veröffentlichungen offenbaren, auf die in der Folge eingegangen werden soll.

Transportdiffusion		Selbstdiffusion	elementarer Sprungprozess
instationär	stationär		
Doppelbrechung	Durchgangsmessungen	Tracermethoden	NMR-Relaxometrie
Interferenzmikroskopie		Tracer-IR-Spektroskopie	NMR-Spektroskopie
PET		FG-NMR	Inkohärente QENS
MRT			
Sorptionsrate			
IR-Spektroskopie			
Frequenzantwort			
Chromatographie, ZLC			
Kohärente QENS			

Tabelle 3.2: Schematischer Überblick über die Methoden zur Diffusionsmessung in Zeolithen.

Methoden sprunghaft angestiegen ist (z.B. [113], S. 32.). Das verdeutlicht einerseits das große Interesse an der Kenntnis der Diffusivität in Zeolithen, aber illustriert andererseits auch die Tatsache, dass die unterschiedlichen Methoden eben keine übereinstimmenden Ergebnisse zeitigen. Die *Statische Feldgradienten-NMR* (SFG-NMR), wie sie – nicht erst! – für die vorliegende Arbeit zum Einsatz gekommen ist [98], wird von Kärger nicht aufgeführt. Im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kap. 4.2) soll der Versuch unternommen werden, die einmaligen Vorzüge dieser Methode aufzuzeigen. An dieser Stelle verbleibt nur Raum für einen kurzen und sicher unvollständigen Überblick über die anderen etablierten Methoden:³²

Die direkte optische Beobachtung von Einkristallen, wie sie Tiselius benutzt hat, findet in abgewandelter Form als *Interferenzmikroskopie* noch immer Anwendung [116, 181]. Dabei wird nicht die Doppelbrechung, sondern der sich je nach Wasserkonzentration ändernde Brechungsindex bei der Transmission von Licht durch die Zeolithe verwendet, um die Konzentrationsprofile im Kristalliten zu vermessen und daraus die Diffusivität zu bestimmen. Anstelle der optischen Beobachtung kommen neuerdings auch andere Mittel zum Einsatz, um die Veränderung der Konzentrationsprofile im Einkristall zu verfolgen: So ermöglicht die *Magnetresonanztomographie* (MRT) bekanntlich eine Abbildung von wasserhaltigen Proben.

³² Die folgende Auflistung orientiert sich grob an der Besprechung in [112]. Dort finden sich weitere Literaturangaben zu den einzelnen Methoden, sofern nicht im Folgenden angegeben.

3.3 Messungen der Diffusion von Wasser in Zeolithen

Ebenso wie die *Positronen-Emissions-Tomographie* (PET) wurde sie in diesem Zusammenhang bereits für Diffusionsmessungen an Zeolithen verwendet.

Die vielleicht naheliegendste Methode, um das Eindiffundieren von Wasser in Zeolithe zu verfolgen, ist die Messung der Sorptionsrate. Die Masse oder das Volumen des adsorbierten Wassers lassen sich mit einem entsprechenden Aufbau einfach bestimmen, nur wird die Adsorption häufig durch externe Prozesse und Widerstände bestimmt. Allein im Fall großer Kristallite und langsamer intrakristalliner Diffusion lässt sich diese durch *Sorptionsmessungen* bestimmen. Bestimmt man die Menge des adsorbierten Stoffs durch eine Messung der Intensität des jeweils charakteristischen Infrarotbands, lassen sich durch solche *infrarotspektroskopischen Messungen* auch mehrkomponentige Systeme untersuchen. Da die typischen Infrarotbänder sich auch für die Isotope eines Elements unterscheiden, lassen sich Tracer-Diffusionsmessungen durch Infrarotspektroskopie realisieren. Entsprechende Messungen vermögen Selbstdiffusionskoeffizienten zu liefern, während die anderen bislang vorgestellten Methoden die Transportdiffusion messen.

Das gilt auch für die *Frequenzantwort-Methode*. Dabei handelt es sich um Relaxationsmessungen, bei denen die Antwort der Probe auf eine periodische Störung, etwa eine Änderung des Volumens, verfolgt wird. Aus der Lösung der Diffusionsgleichung für periodische Randbedingungen lässt sich das Relaxationsverhalten nachvollziehen und durch einen Vergleich der modellierten mit der experimentellen Frequenzantwort erhält man die Diffusivität, sofern Oberflächeneffekte ausgeschlossen werden können und sofern der Wärmetransport berücksichtigt wird.

Insbesondere bei schneller intrakristalliner Diffusion beeinflusst der beschränkte Wärmetransport neben den möglichen Widerständen gegen den Massentransport an der Oberfläche oder außerhalb des Kristalliten die gemessene Sorptionsrate bei allen bisher vorgestellten Methoden. Der Wärmetransport erhöht sich, wenn man ein Flusssystem verwendet, wie es bei der *Chromatographie* zum Einsatz kommt. Die Zeolithe bilden dabei die stationäre Phase in den chromatographischen Säulen. Die chromatographische Antwort wird unter anderem durch die Diffusivität des zu untersuchenden Stoffes bestimmt, das mit einem Trägergas oder einer Trägerflüssigkeit (mobile Phase) in die Kristallite gelangt. Da man in herkömmlichen chromatographischen Säulen bei der Verwendung einer Schüttung kleiner Kristallite fehlerhaft kleine Diffusivitäten erhält, hat man die *Zero-Length Column-Methode* (ZLC) entwickelt, bei der die Säule auf eine dünne Monolage aus Kristalliten zwischen zwei Sinterscheiben reduziert ist.

Auch die chromatographischen Methoden messen die Transportdiffusion, und zwar unter instationären Bedingungen. Das bedeutet, die Messungen beruhen auf einer Konzentrationsänderung während des Experiments entsprechend dem Zweiten Fickschen Gesetz. Bei der folgenden Methode hingegen betrachtet man den Fluss, wie er durch das Erste Ficksche Gesetz beschrieben wird. Die zeitliche Konzentration bleibt unverändert, man misst also unter stationären Bedingungen. *Durchgangsmessungen* sind von der Idee einfach: Man bestimmt die Anzahl der Moleküle, die in

einer hinreichend langen Zeit eine Membran durchdrungen haben und bestimmt daraus den Diffusionskoeffizienten. Nur woraus besteht die Membran? Im Idealfall, wenn man zumindest mesoskopisch und nicht makroskopisch messen möchte, aus einem Einkristall. Nur muss dieser entsprechend gefasst werden, was sich in der Praxis aber als überaus schwierig erweist.

Kommen wir nun zu den Methoden, die tatsächlich die Selbstdiffusion messen. Dazu bedarf es Gleichgewichtsbedingungen: Die Konzentration der Moleküle, deren Diffusivität bestimmt werden soll, darf sich nicht verändern. Bei der klassischen *Tracermethode* werden einzelne Moleküle dadurch markiert, dass man Isotope eines Elements verwendet. Geht man davon aus, dass sich die Isotope in den für die Diffusion entscheidenden Eigenschaften nicht unterscheiden, lässt sich ein Quasi-Gleichgewicht präparieren, bei dem die Summe aus isotopenmarkierten und normalen Molekülen während des Experiments konstant bleibt. Es ändert sich aber durch die Selbstdiffusion die Konzentration der markierten Moleküle, die sich mit Hilfe eines Szintillationszählers – bei radioaktiven Isotopen – oder eines Massenspektrometers bestimmen lässt.

Ehe die Feldgradienten-NMR als Methode zur Messung der Selbstdiffusion genauer vorgestellt wird, noch einige Bemerkungen zu den Methoden, die auf den elementaren Sprungprozess der Wassermoleküle abzielen. So lassen sich aus der *NMR-Spektroskopie und Relaxometrie* Korrelationszeiten τ_c gewinnen. Sofern die Korrelationszeit sich allein auf eine Translationsbewegung bezieht – was im Allgemeinen nicht der Fall ist! – und die zugehörige Sprunglänge l bekannt ist, kann bei freier Diffusion auf einen Diffusionskoeffizienten $D = l^2/(6\tau_c)$ geschlossen werden [9]. Bei der *Quasielastischen Neutronenstreuung (QENS)* bewirkt die Diffusion eine Verbreiterung der Energieverteilung des gestreuten Neutronenstrahls. Aus der Halbwertsbreite (FWHM) der Energieverteilung lässt sich unter bestimmten Umständen (Diffusionsbewegung in kleinen Schritten) ein Diffusionskoeffizient bestimmen:

$$\Delta E = \hbar \Delta \omega(k) = \hbar k^2 D$$

Betrachtet man den inkohärenten Anteil, erhält man Informationen über die Selbstdiffusion. Wasserstoff ist mit seinem großen Wirkungsquerschnitt hierfür eine ideale Sonde. Kohärente QENS hingegen ermöglicht eine Bestimmung der Transportdiffusion, der ja ein kollektiver Effekt zugrunde liegt. Hierfür sind Deuteriumkerne als Sonden besser geeignet.

3.3.4 Entwicklung der PFG-NMR

Die Forschung zur Diffusion in Zeolithen mittels gepulster Feldgradienten-NMR (*Pulsed Field Gradient*, PFG-NMR) wurde in den letzten Jahrzehnten aus Leipzig dominiert. Dort hatte Harry Pfeifer nach dem Zweiten Weltkrieg zum ersten Mal in Deutschland NMR-Signale empfangen [115]. An der dortigen Universität waren

um das Jahr 1970 mehrere Doktoranden damit beschäftigt, in Eigenarbeit ein Spektrometer mit Gradientenspulen für die gepulste Feldgradienten-NMR aufzubauen, zu optimieren, daran Messungen durchzuführen und auszuwerten.³³ Über die Jahre wurden die Messungen diversifiziert und der Aufbau weiterentwickelt. Bis in jüngste Zeit ist die Anzahl der Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Diffusion in Zeolithen aus dem Umfeld der Leipziger Arbeitsgruppe beeindruckend.

Dabei war die Leipziger Gruppe nicht – wie es oft erscheint – die erste, die gepulste Feldgradienten zur Messung der Diffusion von Wasser in Zeolithen zum Einsatz gebracht hat: Bereits 1967 hatten Carlo Parravano et al. aus Stanford in der Zeitschrift *Science* Erfolg vermeldet [164]. Sie hatten unmittelbar nachfolgend und in Anlehnung an die Pionierarbeit von Stejskal und Tanner, die zwei Jahre zuvor erstmalig überhaupt gepulste Magnetfeldgradienten für Diffusionsmessungen zur Anwendung gebracht hatten [198], Diffusionskoeffizienten von Wasser in NaX-, CaX- und CaY-Zeolithen bestimmt. Die damals erhaltenen Werte lagen allerdings annähernd in der gleichen Größenordnung wie die Diffusivität in einer großen Menge Wasser bei derselben Temperatur. Vermutlich zu Recht hegt deshalb Jörg Kärger den Verdacht, dass Parravano und seine Mitstreiter nicht die Diffusion in, sondern eher die Diffusion des Wassers um die Zeolithe gemessen haben [102].

Die Methode der Gepulsten Feldgradienten-NMR beruht auf der Ortsabhängigkeit der Larmorfrequenz ω_L in einem magnetischen Feldgradienten $g = \frac{\partial B}{\partial z}$:

$$\omega_L(z) = \gamma B(z) = \gamma g z$$

Üblicherweise zeigt das Magnetfeld in Richtung der Hochachse, deshalb steht hier z für die Ortskoordinate neben dem gyromagnetischen Verhältnis γ . Für Wasserstoffkerne, also Protonen, gilt $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$; dieser extrem hohe Wert macht Protonen besonders geeignet für magnetische Kernresonanz.

Wie der Name sagt, liegt bei der PFG-NMR der Feldgradient nicht kontinuierlich an, sondern nur kurzzeitig während zweier Gradientenpulse mit jeweils der Dauer δ im Verlauf einer Radiofrequenz-Echopulsfolge. Mit dem ersten Gradientenpuls werden die Protonen in einer Schicht der Probe quasi markiert, mit dem zweiten Gradientenpuls wird diese Schicht wieder aufgerufen. Die Diffusion der Moleküle in der Zwischenzeit Δ zwischen zwei Pulsen aus dieser Schicht heraus bewirkt eine Abschwächung des abschließend erhaltenen Echosignals. Sofern die Dauer der Pulse vernachlässigt werden kann, gilt für die Echoabschwächung aufgrund der Diffusion

$$M(\Delta, \gamma \delta g) / M_0 = e^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \Delta}.$$

³³JÖRG KÄRGER: *Die Diffusion von Wasser an 13X-Zeolithen, untersucht nach den Methoden der kernmagnetischen Resonanz mit Hilfe gepulster Feldgradienten*. Univ. Leipzig, Sektion Physik, Diss. 1970; FRANK PRZYBOROWSKI: *Zur Protonenrelaxation des Wassers in 13X-Zeolithen*. Univ. Leipzig, Sektion Physik, Diss. 1970; WERNER SEYD: *Untersuchungen zur translatorischen Bewegung von Propan an 13X-Zeolith mit Hilfe der Magnetischen Kernresonanz*. Univ. Leipzig, Sektion Physik, Diss. 1970.

3 Forschungsstand und Fragestellung

In der Auftragung des natürlichen Logarithmus von M/M_0 über dem Produkt $\gamma^2 g^2 \delta^2$ sollte sich also eine Gerade mit der Steigung $-D\Delta$ ergeben. Schon hier sei darauf verwiesen, dass longitudinale und transversale Relaxation der Magnetisierung das Echosignal zusätzlich abschwächen. Dieser Umstand lässt sich beim Einsatz gepulster Feldgradienten berücksichtigen, indem man eine Messung ohne gepulste Feldgradienten durchführt und die Signale durcheinander teilt. Das führt in der Praxis jedoch nicht immer zum Erfolg, wenn etwa die Abschwächung durch Relaxation zu groß ist.

Auf eine weitere Schwierigkeit in der Praxis führt die Überlegung, dass die Steigung der Geraden möglichst von null und Unendlich verschieden sein sollte, um sinnvoll auswertbar zu sein. Daraus folgt, dass das Produkt aus dem Betrag der Steigung $D\Delta$ und der Größe auf der Abszisse in etwa die Größenordnung eins haben sollte:

$$D\Delta \cdot \gamma^2 g^2 \delta^2 \approx 1$$

Ersetzt man nun in dieser Näherung $D\Delta$ durch $\langle r^2 \rangle / 6$, so erhält man eine Vorstellung davon, welcher mittleren Verschiebung das bei freier Diffusion entspricht:

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx \sqrt{\frac{6}{\gamma^2 g^2 \delta^2}}$$

Die um 1970 maximal erreichbaren Feldgradienten lagen bei 8 T/m und die Dauer der Gradientenpulse bei maximal 1 ms [102]. Daraus errechnet sich nun eine mittlere Verschiebung der Moleküle um etwa 1,1 μm . In der gleichen Größenordnung liegen die Abmessungen der Zeolithkristallite; kommerzielle Zeolithe sind in der Regel kleiner; nur wenige, im Labor synthetisierte Kristallite sind größer (vgl. Kap. 1.2.4).

Tatsächlich erhielten die Experimentatoren in Leipzig in den entsprechenden Auftragungen für die Diffusion von Wasser in NaX und NaA keine Gerade. Vielmehr nimmt der Betrag der Steigung hin zu großen Werten auf der Abszisse ab. Jörg Kärger folgert daraus, dass *ein* isotroper Diffusionskoeffizient nicht ausreicht, die gemessenen Kurven zu erklären. Er schlägt stattdessen – analog zu dem Modell von Zimmerman und Brittin für die Relaxation [219] – ein Zweibereichsmodell mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 sowie den Wahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 für einen Aufenthalt in diesen Bereichen vor, das die Messergebnisse zufriedenstellend wiederzugeben vermag [101, 102]. Zwischen den Bereichen könne kein schneller Austausch bestehen, denn dann würde sich wiederum eine Gerade mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{eff}} = p_1 D_1 + p_2 D_2 \quad (3.6)$$

ergeben. Innerhalb der Kristallite seien zwei Bereiche ohne schnellen Austausch aber nicht vorstellbar, daher geht er davon aus, dass es sich bei dem einen Bereich um die Diffusion der Moleküle innerhalb der Kristallite handele ($D_1 = D_{\text{intra}}$), beim

3.3 Messungen der Diffusion von Wasser in Zeolithen

anderen um die Diffusion entlang der Oberfläche der Zeolithe oder in der Gasphase zwischen den Kristalliten ($D_2 = D_{\text{inter}}$). Weiterhin macht er die Annahme, dass aufgrund der Potentialbarriere mehr Moleküle innerhalb als außerhalb der Kristallite seien ($p_{\text{intra}} \gg p_{\text{inter}}$) und dass die Beweglichkeit außerhalb wesentlich größer sei als in den Kristalliten ($D_{\text{inter}} \gg D_{\text{intra}}$). Mit der mittleren Verweildauer τ_{inter} außerhalb der Kristallite erhält Kärger einen neuen Term für die Echoabschwächung in einem entsprechenden Zweibereichssystem:

$$M(\Delta, \gamma \delta g)/M_0 = e^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_{\text{eff}} \Delta} \quad \text{mit} \quad D_{\text{eff}} = D_{\text{intra}} + \frac{p_{\text{inter}} D_{\text{inter}}}{\gamma^2 g^2 \delta^2 D_{\text{inter}} \tau_{\text{inter}} + 1} \quad (3.7)$$

Die effektive Diffusivität D_{eff} ändert sich also mit dem Produkt $\gamma^2 g^2 \delta^2$ und führt zu einer Veränderung der Steigung in einer Auftragung der Echoabschwächung über diesen Größen. Für große Werte von $\gamma^2 g^2 \delta^2$ geht die effektive Diffusion in intrakristalline Diffusion über. Trotzdem ist es nach Aussage von Kärger wenig aussichtsreich, aus der Asymptote den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten bestimmen zu wollen, denn in der Praxis ist da das Signal schon zu weit abgefallen. Dementsprechend war es ihm im Jahr 1971 noch nicht möglich, die intrakristalline Diffusion in NaA und NaCaA-Zeolithen mit Kristallgrößen von 2 μm quantitativ zu messen. Möglich war ihm das aber immerhin in NaX-Zeolithen, die er in verschiedenen Größen von Sergei Petrowitsch Schdanow³⁴ aus Leningrad erhalten hatte. In den besonders großen untersuchten Kristalliten mit 35 μm Durchmesser verläuft die Echoabschwächung bei den meisten Temperaturen monoexponentiell. Hier konnte Kärger die intrakristalline Diffusion von Wasser im Bereich zwischen -45 und 90°C für zwei unterschiedliche Beladungen (Beladungsgrade $\theta = 0,90$ und $0,41$) bestimmen. Für beide Beladungen ergab sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = (18,9 \pm 2,1) \text{ kJ/mol}$. An den kleineren Kristalliten vermochte Kärger hingegen nur die interkristalline Diffusion zu bestimmen. Die Diffusion ist hier, wie zu erwarten, schneller und die Aktivierungsenergie liegt etwa um den Faktor drei höher und damit in einem Bereich, der der Desorptionsenergie für das System entspräche [102].

In zwei folgenden Veröffentlichungen aus dem Jahr 1973 berichtet die Leipziger Gruppe von Selbstdiffusionsmessungen an Wasser in NaY-Zeolithen, also der siliziumreichen und damit kationenarmen Variante der Zeolithe mit Faujasitstruktur [103, 177]. Mittlerweile standen Gradientenpulse mit bis zu 12,5 T/m zur Verfügung, allerdings bei Abfallzeitkonstanten von etwa 0,5 ms. Der Temperaturbereich der Messungen (-20 bis 120°C) war vergleichbar zu den Messungen an NaX und auch bei diesen Messungen wurde die Beladung verändert, sogar bis hin zu Füllgraden größer als Eins!

Erstaunlicherweise ergaben die Auftragungen des natürlichen Logarithmus von M/M_0 über g^2 als Ergebnis der Messungen für die untersuchten Systeme jeweils

³⁴Durch nicht immer angepasste Transkription begegnet einem dieser Name auch als $\hat{\text{Z}}\text{danov}$, Shdanov und Zhdanov in der Literatur. Letzteres sollte die korrekte englische Schreibweise sein, ersteres die wissenschaftliche Transkription.

eine Gerade, aus deren Steigung sich ein Diffusionskoeffizient einfach bestimmen ließ. Noch erstaunlicher sind allerdings die Schlussfolgerungen, die die Autoren aus dem Befund ziehen: Es liege ein schneller Austausch der Wassermoleküle zwischen dem Inneren der Kristallite und dem umgebenden Raum vor. Somit habe die Gleichung 3.6 Gültigkeit. Aus den erhaltenen Diffusionskoeffizienten könne man über die Einsteinsche Beziehung ($6 D \Delta = \langle r^2 \rangle > R_{\text{Kristallite}}^2$) abschätzen, dass man interkristalline Diffusion gemessen habe. Und damit sei der gemessene Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}} = p_{\text{inter}} D_{\text{inter}}$. Aus der Temperaturabhängigkeit des Produkts $p_{\text{inter}} D_{\text{inter}}$ lasse sich weiterhin die Aktivierungsenergie des adsorbierten Wassers zu 37,7 kJ/mol bestimmen. Bei Füllgraden größer als eins ändere sich die Aktivierungsenergie sprunghaft und man erhalte $E_A = (14,6 \pm 1)$ kJ/mol, das entspräche aber gerade dem Wert für flüssiges Wasser. Bei mehr als vollständiger Befüllung der Kristallite bilde sich demnach auf deren Oberfläche eine »Wasserhaut«, die die Energiebarriere beim Austritt der Wassermoleküle aus den Kristalliten herabsetze [177]. Der effektive Diffusionskoeffizient durchlaufe bei höheren Temperaturen (90°C) ein Maximum bei einer Beladung von $\theta = 0,85$.³⁵ Der Diffusionskoeffizient liege hier über dem Wert für eine große Menge Wasser bei derselben Temperatur. Das könne man dadurch verstehen, dass es wegen der wenigen Moleküle im interkristallinen Raum nicht zu einer sterischen Behinderung der Moleküle untereinander komme. Bei noch höherer Beladung hingegen würden sich die Moleküle dann wie in der freien Flüssigkeit gegenseitig in der Bewegung behindern.

Die Messungen und ihre Interpretation werfen einige Fragen auf: Wie begründet sich die Annahme, zwischen dem intra- und dem interkristallinen Bereich bestehe ein schneller Austausch? Warum überwiegt in der Formel 3.6 der zweite Summand? Wie kann man davon ausgehen, dass über den gesamten Temperaturbereich, unabhängig von der Beladung, die Mehrzahl der Moleküle den Kristalliten verlassen hat? Wie soll man eine Aktivierungsenergie deuten, die aus dem Produkt $p_{\text{inter}} D_{\text{inter}}$ gewonnenen wurde? Kann man den Anteil p_{inter} wirklich als temperaturunabhängig betrachten? Es erstaunt doch insbesondere, dass die Interpretation im Vergleich zu den Messungen an NaX zwei Jahre zuvor nun völlig verändert ist. Die Autoren thematisieren diese abweichende Deutung an keiner Stelle.

Die Systeme NaX und NaY unterscheiden sich formal nur durch ihr Si/Al-Verhältnis. Der damit einhergehende veränderte Kationengehalt mag die Adsorption des Wassers beeinflussen. In diesem Zusammenhang wäre es hilfreich, wenn in den Veröffentlichungen Angaben zum genauen Si/Al-Verhältnis gemacht worden wären. Das ist leider nicht der Fall, wie überhaupt auch die Angaben zur Auswertung,

³⁵Das »Maximum« des beladungsabhängigen Diffusionskoeffizienten äußert sich ausweislich einer Auftragung [177, Abb. 3] nur in zwei Messwerten. Das wirft die Frage auf, ob es der nachfolgend wiedergegebene Theorie nicht an Fundierung mangelt, zumal zu den Messwerten von D_{eff} keine Fehlerangaben gemacht werden und in den Hinweisen zum Experiment nur pauschal von einem »relativ großen Fehler bei einigen Messungen« aufgrund eines »kleine[n] Signal-Rausch-Verhältnis[ses]« gesprochen wird [177].

zumindest in den jüngeren Publikationen, sparsam sind.

Auch das von der Leipziger Gruppe vorgeschlagene und im Folgenden kurz wiedergegebene Dreibereichsmodell für den temperaturabhängigen Verlauf des effektiven Diffusionskoeffizienten mag die Unklarheiten nicht zu beseitigen: Demnach ist bei kleinen Temperaturen die Diffusion so langsam, dass $\sqrt{\langle r^2(\Delta) \rangle}$ wesentlich kleiner ist als der mittlere Kristallitradius und somit intrakristalline Diffusion gemessen wird. Im zweiten Temperaturbereich erreicht die mittlere Verschiebung der Moleküle die Größenordnung der Kristallite. Hier werde der gemessene Diffusionskoeffizient durch die begrenzende Geometrie der Kristallite bestimmt. Für kugelförmige Kristallite mit Radius R und nicht zu kurze Beobachtungszeiten Δ gelte $D_{\text{beschränkt}} = R^2/5\Delta$. Im dritten Temperaturbereich schließlich könnten die Moleküle den Kristalliten verlassen. Die schnelle Bewegung der Wassermoleküle in der Gasphase dominiere den gemessenen effektiven Diffusionskoeffizienten, so im Fall von Wasser in NaY-Zeolithen.

Wenn das Modell zutrifft und die Diffusion von Wasser in NaX-Zeolithen demnach in den zweiten Bereich einzuordnen ist, weshalb ändert sich dann die Zuordnung zu den Bereichen nicht wie vorhergesagt mit der Temperatur, zumal wenn beide Systeme, Wasser in NaX- und in NaY-Zeolithen über den gleichen, weiten Temperaturbereich gemessen wurden?

Die frühen PFG-NMR-Messungen der Diffusion in Zeolithen mit Faujasitstruktur und die dazu entworfenen Erklärungsmodelle werden bis in jüngere Zeit gerne referiert [109], ungeachtet der abweichenden Ergebnisse, die andere Methoden für diese Systeme liefern. So ergaben Sorptionsmessungen um bis zu dreieinhalb Größenordnungen geringere intrakristalline Diffusionskoeffizienten für Kohlenwasserstoffe in Zeolithen mit Faujasit- und LTA-Struktur [104]. Dabei besagt die Darkengleichung für Zeolithe genau das Gegenteil, dass nämlich die Transportdiffusion, wie man sie durch Sorptionsmessungen bestimmt, schneller ist als die Selbstdiffusion, wie sie mittels Gradienten-NMR gemessen wird.³⁶ Jörg Kärger und Jürgen Caro vermuten möglicherweise zu Recht, dass andere Prozesse als die intrakristalline Diffusion die Sorption maßgeblich behindern und dort für zu kleine gemessene Diffusionskoeffizienten sorgen [104]. Die eigenen Messwerte betrachten sie hingegen als korrekt, da die PFG-NMR zum einen erfolgreich an größeren Flüssigkeitsmengen getestet worden sei und zum anderen die Radien aus der Gleichung $R = \sqrt{5 \Delta D_{\text{eff}}}$ für den Fall der Diffusion in begrenzten kugelförmigen Geometrien mit den tatsächlichen Abmessungen der Kristallite übereinstimmen würden. Wenn im Übrigen nur hinreichend große Kristallite untersucht werden, nähern sich die Ergebnisse der unterschiedlichen Methoden einander an: Für Wasser in millimetergroßem, natürlichem Chabasit lagen die Diffusionskoeffizienten nur noch etwa um den Faktor 5 voneinander entfernt, wobei der mit Sorptionsmessungen gewonnene Wert in Übereinstimmung mit der

³⁶Zur Darkengleichung vgl. Fußnote 30. Der Term $d \ln p / d \ln c$ ist für Zeolithe in der Regel positiv [104].

Darkengleichung über dem Wert aus der PFG-NMR lag.

In den folgenden Jahrzehnten konzentrierte sich die Anwendung der PFG-NMR aufgrund der industriellen Relevanz vor allem auf die Messung der Diffusion verschiedener Kohlenwasserstoffe in Zeolithen. Dabei wurde auch die Methode fortentwickelt. So fand ab 1982 das Stimulierte Echo Eingang in die Messungen der Leipziger Forscher und erlaubte eine Ausweitung der Beobachtungszeitskala von 4 ms bis hin zu 1 s [105]. Bisher waren Hahnecho-Pulsfolgen verwendet worden, bei denen die in Zeolithen meist schnelle transversale Relaxation lange Beobachtungszeiten ausschließt. Diese Neuerung fand dann unter der Bezeichnung »*NMR Tracer Desorption*« Anwendung auf die Messung der Diffusion von Alkanen in NaX und NaCaA-Zeolithen.³⁷ Allerdings war man auch bei dieser neuen Methode auf die Verwendung und damit das Vorhandensein großer Kristallite angewiesen, um intrakristalline Diffusion zu messen.

Um die störende interkristalline Diffusion der Gastmoleküle während der Messungen auszuschalten, gab es über die Jahre mehrfach Versuche, den Raum zwischen den Kristalliten durch andere Stoffe zu blockieren, die selbst aufgrund ihrer Molekülgröße nicht in den Poren adsorbiert werden können [104, 109, 179]. Dadurch wird auch bei hohen Temperaturen ein Austritt der Moleküle aus den Kristalliten unterbunden; die effektive Diffusivität bleibt konstant und wird alleine durch die begrenzende Geometrie bestimmt.

Für vergleichbare Fälle begrenzender Geometrien, durch die keine Moleküle austreten können, gelang es Bär et al. 1996 eine analytische Lösung der Spinechoabschwächung vorzulegen [10]. Bei bekanntem Kristallitradius liefern die Überlegungen das Verhältnis $D_{\text{eff}}/D_{\text{intra}}$, also zwischen gemessenem und intrakristallinem Diffusionskoeffizienten.³⁸ Durch diesen Erfolg konnte nach Aussage der Autoren zum ersten Mal

³⁷Für die neue Methode (Stimuliertes Echo mit veränderlicher Beobachtungsdauer Δ) gibt Jörg Kärger eine nochmals veränderte Formel für die Echoabschwächung an: Unter den Bedingungen, dass erstens während der Messdauer Δ ein Anteil $p_{\text{desorbiert}}(\Delta)$ der Moleküle den Kristalliten verlässt und dass zweitens für diese Moleküle die mittlere Verschiebung wesentlich größer ist als für die im Kristalliten verbleibenden Moleküle soll gelten:

$$M(\Delta, \gamma\delta g)/M_0 = p_{\text{desorbiert}}(\Delta) e^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_{\text{inter}} \Delta} + (1 - p_{\text{desorbiert}}) e^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_{\text{intra}} \Delta}$$

Der Anteil $(1 - p_{\text{desorbiert}})$ der Moleküle, der während der Messung den Kristalliten nicht verlässt, kann demnach aus einer Auftragung von $\ln S$ über $\gamma^2 g^2 \delta^2$ abgelesen werden, wenn man die Asymptote für große große $\gamma^2 g^2 \delta^2$ – deren Steigung offenbar $D_{\text{intra}} \Delta$ entspricht, aber mit großen Fehlern behaftet ist – zu kleinen $\gamma^2 g^2 \delta^2$ extrapoliert. Der Achsenabschnitt auf der Ordinate entspricht dann gerade dem Anteil $(1 - p_{\text{desorbiert}})$. Leider unterbleibt in dem Artikel eine Einordnung dieses neuen Zusammenhangs in den Kontext der zuvor angegebenen Formeln für die Echoabschwächung an vergleichbaren Systemen [105]. Erst aus späteren Veröffentlichungen wird dann deutlich, dass mittels der »*NMR Tracer Desorption*« keine intrakristalline Diffusion gemessen werde, sondern eine »*Desorption Diffusivity*« D_{des} , die nur dann mit dem intrakristallinen Diffusionskoeffizienten identisch sei, wenn keine Oberflächenbarrieren die Diffusion erschweren [107].

³⁸ Zur Kontrolle der Methode wurde die Diffusion von Aceton in NaX-Zeolithen gemessen, einmal

überhaupt die intrakristalline Diffusion in kommerziellen NaY-Zeolithen gemessen werden. Konkret wurde mittels Magnetfeldgradienten von bis zu 24 T/m die Diffusion von Propen und Isopropanol in einem allerdings recht engen Temperaturbereich untersucht. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten lagen dabei alle geringfügig unter den entsprechenden Werten für dieselben Stoffe in NaX-Zeolithen.

Während für die Diffusion von Wasser in NaY-Zeolithen bis heute keine intrakristallinen Diffusionskoeffizienten gemessen wurden, legten Kärger et al. 1989 eine Veröffentlichung über die Messung der intrakristallinen Selbstdiffusion von Wasser und kurzkettigen Alkanen in Zeolithen mit LTA-Struktur vor [107]. Untersucht wurden von Schdanow speziell synthetisierte NaA- und NaCaA-Zeolithe mit Kristallitradien von 8 µm sowie ZK-4-Zeolithe mit einem Radius von 1,5 µm. Bei letzteren handelt es sich um die siliziumreiche Form der NaA-Zeolithe, die ein Si/Al-Verhältnis von 5/3 aufweisen. Aufgrund der geringeren Kationenanzahl wird hier für Wasser auch der größere Diffusionskoeffizient gemessen. Dahingegen ist die Diffusion von Wasser in NaCaA um etwa den Faktor zehn langsamer als in NaA, was die Autoren auf das größere elektrische Feld der bivalenten Kalziumionen zurückführen.³⁹

Wenn man die Diffusionskoeffizienten für alle drei Systeme in einer Arrhenius-auftragung hin zu hohen Temperaturen extrapoliert, erhält man denselben Wert $D_0 \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Das belege, dass im Hochtemperaturlimit die Diffusion durch die gleichen sterischen Effekte begrenzt werde, wohingegen bei niedrigeren Temperaturen die jeweils unterschiedlich ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen dem elektrischen Dipolmoment der Wassermoleküle und dem der Kationen die Diffusion bestimme. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man für das System Wasser in ZK-4, dass bei etwa 235 K die Diffusivität abrupt langsamer wird. Kärger et al. sprechen von einem »diffuse-phase transition« [107]: In diesem Temperaturbereich gebe es mobile und immobile »frozen« Wassermoleküle. Letztere trügen durch ihre kurze transversale Relaxationszeit zwar nicht zum gemessenen Signal bei, würden aber die Diffusivität der mobilen Moleküle behindern, indem sie etwa die Passage zwischen benachbarten Käfigen blockierten.

3.3.5 Neuere Forschungen

In jüngerer Zeit haben Crupi et al. mittels Inkohärenter Quasielastischer Neutronenstreuung (IQENS) die Diffusion von Wasser in vollständig befüllten NaA-Zeolithen untersucht [36]. Die Messungen fanden an der gepulsten ISIS-Neutronenquelle am *Rutherford Appleton Laboratory* bei Oxford in einem Bereich zwischen $Q = 0,96$ und

in kommerziellen Zeolithen (Durchmesser 4 µm) und einmal in speziell synthetisierten Zeolithen (Durchmesser 20 µm). Bei den kleinen Kristalliten wurde die entsprechende Umrechnung benutzt und die Ergebnisse mit den direkt von den großen Kristalliten erhaltenen Daten verglichen. Die Diffusionskoeffizienten stimmen bei einer Abweichung von rund 20 % recht gut überein [10].

³⁹Dass die Diffusion in NaA-Zeolithen schneller ist als in der mit Kalzium angereicherten Variante, ist eine Besonderheit von Wasser. Bei adsorbierten Kohlenwasserstoffen ist sind die Diffusionskoeffizienten in NaCaA regelmäßig größer [107, 109].

$Q = 3,698 \text{ \AA}^{-1}$ und bei einer Energieauflösung von $\Delta E = 27,2 \text{ \mu eV}$ statt und erbrachten im Energiespektrum stets eine breite Linie, deren Intensität im Wesentlichen durch den großen Streuquerschnitt der Wasserstoffatome bedingt ist. Die Auswertung erfolgte unter anderem mit Hilfe des *Confined Diffusion Models (CDM)*, demzufolge sich das Signal aus einem elastischen Anteil ($\delta(\omega)$ -Linie) und einem Quasielastischen Anteil (lorentzförmig) zusammensetzt. Aus letzterem kann die Halbwertsbreite Γ entnommen werden. Trägt man sie über Q^2 auf, erhält man ein Plateau für kleine Q^2 -Werte, das als ein erstes Anzeichen für eingeschränkte Geometrien dient. Zu größeren Q -Werten hin nimmt Γ zu und strebt zu einem höheren Plateau. Das Ende des niedrigen Plateaus liegt ungefähr bei $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$, entsprechend einer Länge von $3,14 \text{ \AA}$, also etwa der Dimension eines Wassermoleküls. Aus dem Verlauf der Halbwertsbreite lässt sich der Diffusionskoeffizient abschätzen: Er nimmt zwischen 253 K und 313 K von $3,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ auf $4,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ zu, zeigt somit nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit und liegt nur wenig unterhalb des Wertes für eine große Menge Wasser.

Crupi et al. fügen ihrer Arbeit ein umfangreiches Literaturverzeichnis bei. Eine Arbeit jedoch zitieren sie nicht: Nur zwei Jahre zuvor hatten bereits Paoli et al. – darunter Hervé Jobic, Harry Pfeifer und Jörg Kärger – eine Vergleichsstudie zur Diffusion von Wasser in Zeolithen mit LTA-Struktur vorgelegt [163]. Zum Einsatz kamen dafür Quasielastische Neutronenstreuung am Rückstreuungsspektrometer IN16 des Instituts Laue-Langevin in Grenoble und gepulste Feldgradienten-NMR am selbstgebauten Spektrometer FEGRIS 400 NT in Leipzig. Im Vergleich zu den ersten PFG-Spektrometern in Leipzig wurde letzteres zwischenzeitlich deutlich fortentwickelt: Anstatt 32 MHz 1971 beträgt die Protonenresonanzfrequenz nun 400 MHz , die maximalen Gradienten haben sich von acht auf 32 MHz vervierfacht und anstelle einer Hahn-Echo- kommt eine 13-Intervall-Pulsfolge zum Einsatz.

Als Probenmaterial wurden kommerzielle NaA-Zeolithe verwendet. Unter dem Elektronenmikroskop zeigten sich die Kristallite polydispers: Zwischen $0,25$ und 4 \mu m betrug der Kristallitdurchmesser. Ein Teil des Materials wurde durch teilweisen Kationenaustausch zu NaCaA-Zeolithen präpariert. Außerdem wurde die Wasserbeladung variiert: fünf, 15 oder 25 Wassermoleküle wurden pro Elementarzelle adsorbiert. Übereinstimmend erbrachten hier beide Messmethoden das Ergebnis, dass die Diffusion bei einer Erhöhung der Beladung von fünf auf 15 Moleküle deutlich ansteigt, was sich dadurch erklärt, dass die zuerst adsorbierten Wassermoleküle an energetisch bevorzugten Positionen adsorbiert werden. Eine weitere Erhöhung der Beladung bis auf 25 Moleküle erbrachte dagegen praktisch keine Veränderung mehr. Auch hinsichtlich der Auswirkungen des Kationenaustausches stimmt der experimentelle Befund überein: Je mehr monovalente Natriumkationen durch bivalente Kalziumkationen ersetzt werden, desto langsamer ist die Diffusion. Offensichtlich ist die Affinität der Wassermoleküle zu den Kalziumkationen nochmals höher als zu den Natriumkationen und steht somit der Diffusion entgegen.

Nicht in Übereinstimmung stehen allerdings die absoluten Werte der mit beiden

Methoden gemessenen Diffusionskoeffizienten: Die mittels Neutronenstreuung gemessenen Diffusivitäten lagen in allen Systemen um den Faktor fünf bis 10 über den denjenigen aus der PFG-NMR. Außerdem war der Betrag der Steigung in der Arrheniusauftragung und damit die Aktivierungsenergie bei den Messungen mittels PFG-NMR stets größer als bei der Neutronenstreuung. Für die Autoren war dieses Ergebnis angeblich zu erwarten: Mittels QENS würden Diffusionspfade von weniger als einem Nanometer betrachtet, bei der gepulsten Feldgradienten lägen die Diffusionspfade hingegen im Bereich einiger hundert Nanometer bis hin zu wenigen Mikrometern. In diesem Bereich aber lägen »*intracrystalline transport barriers*«, aufgrund derer die mittels PFG-NMR gemessene Diffusion behindert werde [163].

Was sich hinter diesen Transportbarrieren innerhalb der Kristallstruktur verbergen mag, bleibt in dieser Arbeit unklar. Man mag deshalb anfangs versucht sein, ihre Existenz zu bezweifeln. Feldhoff et al. haben das Phänomen jedoch in einer jüngsten Veröffentlichung genauer untersucht [51]: Demnach ergaben sich selbst bei einer Verwendung von 70-80 µm großen Kristalliten in der QENS um mindestens eine Größenordnung größere Diffusionskoeffizienten für n-Oktan in NaX-Zeolithen als in der PFG-NMR. Und da in der hier vorliegenden Arbeit unerwartet ein vergleichbares Phänomen aufgetreten ist (vgl. Kap. 4.5.4), liegt es nahe, zurückhaltend zu urteilen und die Existenz von internen Transportbarrieren in den Kristalliten einiger Zeolithe nicht vorschnell von der Hand zu weisen.

Durchaus kritisch zu sein gilt es aber gegenüber dem Umstand, dass Crupi et al. wie oben angemerkt die vorangegangene Arbeit von Paoli et al. vollständig ignorieren. Um so mehr, da die jeweils mit QENS an NaA-Zeolithen gemessenen Diffusionskoeffizienten voneinander abzuweichen scheinen. Ein direkter Vergleich ist schwierig, da Paoli et al. die vollbeladene Probe nicht mittels QENS untersucht haben. Aber wenn man davon ausgeht, dass sich die Diffusivität nicht stark von der mit 15 Molekülen beladenen Probe unterscheidet, so liegen die von Crupi et al. gemessenen Werte deutlich über den Messwerten von Paoli et. al [36, 163].

Über die Neutronenstreuemessungen, die Kamitakahara und Wada 2008 am NIST *Center for Neutron Research* in Japan an Wasser in NaA- und NaX-Zeolithen vorgenommen haben, wurde bereits in Kapitel 3.2.2 berichtet [120]. Die NaA-Probe wurde in ihrem Fall mit 19 Wassermolekülen pro Elementarzelle befüllt. Der Diffusionskoeffizient ergab sich bei 300 K zu $(2,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, er liegt somit ziemlich genau zwischen den von Crupi et al. und den von Paoli et al. gemessenen Werten.⁴⁰ Für Wasser in NaX erhielten Kamitakahara und Wada bei derselben Temperatur je nach Befüllung einen Diffusionskoeffizienten von $(4,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (bei 20,5 Molekülen je Superkäfig) beziehungsweise $(4,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (26 Moleküle je Superkäfig).⁴¹ Die schnellere Diffusion in NaX-Zeolithen ist wenig erstaunlich,

⁴⁰Kamitakahara und Wada maßen an NaA weiterhin bei 280 K ($D = (1,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) und bei 260 K ($D = (1,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) [120].

⁴¹Bei 280 K waren die Diffusionskoeffizienten in NaX $(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (20,5 Moleküle) respektive $(2,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (26 Moleküle) [120].

da die Faujasitstruktur größere Öffnungen zwischen den Käfigen aufweist. Bereits 1971 maß Jörg Kärger allerdings für wasserbefüllte NaX-Zeolithe bei 25°C einen intrakristallinen Diffusionskoeffizienten von etwa $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [102]; dieser Wert bestätigte sich in einer erneuten, beladungsabhängigen Messung 1989 für große Beladungen [61, 109].

Mit zunehmender Leistungsfähigkeit und finanzieller Erschwinglichkeit von Computern wächst seit gut einem Jahrzehnt auch die Anzahl der Simulationen zur Wasserdynamik in Zeolithen. Einige Arbeiten wurden bereits im Kapitel 3.2.2 vorgestellt. Ergänzend sei hier noch auf eine Veröffentlichung von David A. Faux aus dem Jahr 1999 verwiesen [50]. In dieser frühen Molekulardynamiksimulation hat der Autor die Diffusivität von Wasser in NaA-Zeolithen bei 298 K aus der Auftragung der mittleren quadratischen Verschiebung über der Zeit gewonnen. Er hat dafür nur die Moleküle in den größeren α -Käfigen berücksichtigt. Die etwa 15 % der Wassermoleküle, die in den Sodalithkäfigen adsorbiert seien, haben ihm zufolge eine stark verringerte Beweglichkeit. Würden sie zusätzlich berücksichtigt, sanken die Diffusionskoeffizienten um etwa 10 %. Für die beweglichen Wassermoleküle in den α -Käfigen nimmt die Diffusion mit der Beladung zu und erreicht ein Maximum bei einem Wert von $D = (6,8 \pm 1,0) 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und 21 Wassermolekülen pro Elementarzelle. Bei vollständiger Beladung nimmt die Diffusivität wieder leicht ab auf einen Wert von $D = (5,5 \pm 0,8) 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Diese Beladungsabhängigkeit der Diffusion scheint somit für Wasser in den betrachteten Zeolithen gesichert zu sein.⁴² Auch die oben bereits vorgestellten Molekulardynamikstudien von Shirono et al. und von Demontis et al. für NaX- und NaY-Zeolithe sowie bereits viel früher die Untersuchungen von Andreas Germanus in seiner Leipziger Dissertation von 1986 erbrachten diesen Befund [42, 75, 187]. Weiterhin ist demnach die Diffusion von Wasser in NaX kleiner als in NaY.⁴³ Insgesamt kann man wohl konstatieren, dass die Diffusion von Wasser in den hier betrachteten Zeolithen weniger durch das Verhältnis der Abmessungen von Gastmolekül und Fensteröffnungen der Käfige bestimmt wird, wie das für unpolare Moleküle zu erwarten und auch zu beobachten ist, sondern vielmehr durch die Wechselwirkungen mit den Kationen der Kristallstruktur, das Anhaften (*»stickiness«*, wie Barrer es nennt [9]) an Vorzugsplätzen und die Clusterbildung.

In diesem Kapitel sollte deutlich geworden sein, dass die Versuche, die Diffusion in Zeolithen zu messen, tatsächlich einer *»never ending challenge«* gleichen, wie Jörg

⁴²Wasser bildet hier neben Ammoniak eine Ausnahme. Bei Kohlenwasserstoffen in Zeolithen sinkt die Diffusivität bei zunehmender Beladung aufgrund der sterischen Behinderung der Moleküle, vgl. [51, 109].

⁴³Experimentelle Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten liegen von Demontis et al. leider nur für die Temperatur von 350 K vor. Für 15 Wassermoleküle je 1/8 Elementarzelle ergibt sich für NaX ein Wert von $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. In NaY wurde die Diffusion immerhin für drei verschiedene Beladungen ermittelt: Hier ergab sich für 7,5 Moleküle der Wert $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, für 15 Moleküle der Wert $5,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und für 25 Moleküle je 1/8 Elementarzelle der Wert $5,05 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [42].

NaA	D in 10^{-10} m ² /s				
	263 K	278 K	298 K	325 K	
Kärger 1989 (PFG) [107]		1,1	1,3	1,8	
Faux 1999 (MD) [50]			4,8 ± 0,8		
Paoli 2002 (PFG) [163]			0,15	0,42	
Paoli 2002 (QENS) [163]					1,4 (15 Mol./uc)
Crupi 2004 (IQENS) [36]	4,0	4,15			
Kamitakahara 2008 (QENS) [120]	1,2 ± 0,8 (260 K)	1,4 ± 0,8 (280 K)	2,4 ± 1,2 (300 K)		
NaX	D in 10^{-10} m ² /s			E_A in kJ/mol	
	263 K	278 K	298 K		
Parravano 1967 [164]			10 (293 K)	28,9	
Kärger 1971 (PFG) [102]	0,36	0,58	1,00	18,9 ± 2,1	
Förste 1989 (PFG) [61]			1,35 (293 K)		
Shirono 2005 (MD) [187]			0,50 (300 K)		
Kamitakahara 2008 (QENS) [120]		2,4 ± 1,2 (280 K)	4,5 ± 1,5 (300 K)		
Demontis 2009 (QENS) [42]				19 ± 1 (15 Mol./sc)	
Demontis 2009 (MD) [42]				17,3 ± 0,9 (15 Mol./sc)	

Tabelle 3.3: Übersicht über die bisher in der Literatur verzeichneten Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien für die Diffusion von Wasser in den Zeolithen NaA und NaX bei den Temperaturen, wie sie in der vorliegenden Arbeit vorgegeben wurden. Es sind nur Werte für die intrakristalline Diffusion an vollständig oder annähernd vollständig befüllten Zeolithen aufgeführt. Gegebenenfalls wurden die Werte inter-, nicht jedoch extrapoliert.

Kärger das nicht zuletzt zur Rechtfertigung seiner eigenen langjährigen Forschungen auf diesem Gebiet beschreibt [113]. Die meisten Messmethoden verzeichnen große Schwierigkeiten, die Diffusion innerhalb der in der Regel sehr kleinen Kristallite zu messen. Stattdessen erhält man durch die Diffusionskoeffizienten, die durch andere Effekte, an der Oberfläche oder im Raum zwischen den Kristalliten, bestimmt werden. Dies kann man mit Richard M. Barrer pragmatisch sehen: Schließlich seien etwa die durch Sorptionsmessungen bestimmten Werte genau die, die für die praktischen Anwendungen relevant seien [9]. Das mag nun einen Ingenieur zufrieden stellen, nicht jedoch einen am Grundsätzlichen interessierten Physiker. Und somit wird auch der große Aufwand nachvollziehbar, den Kärger und andere in den letzten vierzig Jahren betrieben haben, um die Widersprüche bei der Messung der intrakristallinen Diffusion aufzuklären.

Nicht immer waren ihre Versuche indes dazu bestimmt, tatsächlich für Klarheit zu sorgen. Das verdeutlichen die unterschiedlichen Diffusivitäten, die über die Jahre eingeführt wurden: Neben der allgemein akzeptierten Transport- und Selbstdiffusion wären etwa die »*Effective*«, »*Desorption*« und die »*Long Range Diffusivity*« zu nennen. Die Definitionen waren sicher von Fall zu Fall begründet – an späterer Stelle dieser Arbeit wird ebenfalls ein scheinbarer Diffusionskoeffizient eingeführt werden –, doch vermögen sie letztlich nicht zu verschleiern, dass die gepulste Feldgradienten-NMR trotz aller Fortschritte bei der Entwicklung bis heute große Schwierigkeiten hat, die Diffusion isoliert auf kleinen Längenskalen innerhalb der Kristallite zu messen. So liegen inzwischen zwar Werte für die intrakristalline Diffusion von Wasser in NaA ([107]) und NaX ([61, 102]) mit Hilfe großer Kristallite vor, doch für die in der Praxis häufigste Variante NaY steht eine umfassende experimentelle Untersuchung noch immer aus. Immerhin haben die Neutronenstreuung und in jüngerer Zeit die Molekulardynamiksimulation als Methoden dazu beigetragen, die Unsicherheiten bei der Bestimmung der intrakristallinen Diffusion von mehreren auf weniger als eine Größenordnung zu reduzieren.

Diese Arbeit möchte nun die statische Feldgradienten-NMR als Methode vorstellen, um die intrakristalline Diffusion in Zeolithen bei moderatem Aufwand zu messen (Kap. 4.2). Anschließend wird ein Vergleich mit der Methode der gepulsten Feldgradienten die jeweiligen Vor- und Nachteile der Methoden beleuchten (Kap. 4.3 und 4.4). In einem weiteren Abschnitt (4.5) wird über die Simulationen berichtet, die durchgeführt wurden, um zu bestätigen, dass die statische Feldgradienten-NMR tatsächlich die intrakristalline Diffusion zu messen vermag. In einem abschließenden Teil der Arbeit (Kap. 5) steht dann die lokale Dynamik der Wassermoleküle im Mittelpunkt der Betrachtung. Hierzu kamen Methoden der Deuteronen-NMR zum Einsatz.

4 Diffusion von Wasser in Zeolithen

4.1 Proben

Bei der experimentellen Untersuchung der Proben in dieser Arbeit wurden grob gesprochen zwei Ziele verfolgt: eine Demonstration der Leistungsfähigkeit der statischen Feldgradienten-NMR vor dem Hintergrund der widersprüchlichen Ergebnisse von Diffusionsmessungen in der Literatur und eine Aufklärung der Wasserdynamik auf kleinen Skalen innerhalb der Zeolithkäfige. Dementsprechend wurden die Proben für die Experimente ausgewählt.

4.1.1 Übersicht, Herkunft und Charakteristik

Die ersten Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einer Probe aus NaA-Zeolithen (zur Nomenklatur und Übersicht vgl. Tab. 4.1) vorgenommen, die aus einem Vorgängerprojekt unter der Verantwortung von Włodzimierz Masierak aus Bydgoszcz entstammt [144] [145]. Innerhalb dieses Projekts wurden in verschiedenen Proben die Kationen ausgetauscht, die vorliegende Probe enthält dagegen das Ausgangsmaterial mit Natriumkationen. Es handelt sich um kommerzielles Material, nähere Details zur Herkunft sind leider nicht bekannt.

Die Diffusionsmessungen an dieser Probe ließen den Wunsch nach einer Vergleichsprobe mit größerem Kristallitdurchmesser aufkommen. Auf Vermittlung von Dieter Michel wurde uns durch André Pampel von der Universität Leipzig freundlicherweise Material für eine NaX-Probe zur Verfügung gestellt. Hierbei handelt es sich um speziell für Labormessungen synthetisierte Zeolithe mit einem Kristallitdurchmesser von etwa 30 bis 35 μm . Die Synthese erfolgte möglicherweise noch durch Schdanow in Leningrad.¹

Sowohl für die NaA- als auch für die NaX-Probe wurden etwa 50 mg des jeweiligen Zeolithmaterials in NMR-Glasröhrchen mit 5 mm Durchmesser eingefüllt und dort kompakt zusammengedrückt. Beide Proben sind nur mit Teflonband verschlossen und den Normalbedingungen im Labor entsprechend vollständig mit Wasser gefüllt.

Die umfangreichsten Messungen fanden an zwei Proben statt, die in der Arbeitsgruppe von Bruno Boddenberg an der Universität Dortmund hergestellt wurden. Das Ausgangsmaterial bilden in diesem Fall kommerzielle NaY-Zeolithe mit der

¹Zumindest wird Sergei Petrowitsch Schdanow überwiegend als Erzeuger der großen NaX-Zeolithe genannt, an denen in den 70er und 80er Jahren in Leipzig NMR-Experimente unternommen wurden, vgl. dazu Kap. 3.3.4.

Kurzbezeichnung	IUPAC-Bezeichnung	Si/ Al	Wasser- befüllung	Größe
NaA	$[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}][\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ - LTA	1,0	vollständig	2,4 μm
NaX	$[\text{Na}_{86}(\text{H}_2\text{O})_{264}][\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}]$ - FAU	1,23	vollständig	30 μm
NaBrY4	$[\text{Na}_{56}\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_{32}][\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}]$ - FAU	2,43	4 Mol./ $\frac{1}{8}uc$.	
NaBrY18	$[\text{Na}_{56}\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_{144}][\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}]$ - FAU	2,43	18 Mol./ $\frac{1}{8}uc$.	
NaY	$[\text{Na}_{56}(\text{H}_2\text{O})_{250}][\text{Al}_{50}\text{Si}_{142}\text{O}_{384}]$ - FAU	2,85	vollständig	0,5 μm

Tabelle 4.1: Übersicht über die untersuchten Zeolithproben. Zur IUPAC-Bezeichnung siehe Kapitel 1.2.2. Bei der chemischen Summenformel für NaBrY wird hier idealisierend davon ausgegangen, dass jeder Sodalithkäfig durch exakt ein Bromatom blockiert ist. Für das Si/Al-Verhältnis der NaX-Probe ist ein typischer Wert angegeben. Die Proben, bei denen eine vollständige Wasserbefüllung verzeichnet ist, sind nur einfach und nicht gasdicht verschlossen. Die beiden Proben, die mit 4 beziehungsweise 18 Wassermolekülen pro $\frac{1}{8}$ Einheitszelle gefüllt sind, enthalten je zur Hälfte D_2O und H_2O und sind in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Als Größe ist der Durchmesser beziehungsweise die Kantenlänge der dominierenden Kristallite angegeben. Auf die Polydispersität der Proben wird in Kapitel 4.5.4 eingegangen.

Handelsbezeichnung *Linde LZ-Y52*. Durch den nachträglichen Einbau von Brom sind in beiden Proben die Sodalithkäfige der Kristallstruktur zumindest zu einem großen Teil gegenüber dem Eindringen von Wasser blockiert. Die Präparation des Probenmaterials mit dem Einbringen des Natriumbromids in die Zeolithe und den weiteren Schritten (Evakuieren, Rehydrieren) wurde bereits ausführlicher im Kapitel 3.2.2 auf Seite 117 besprochen und ist im Detail in der Veröffentlichung von Seidel et. al. dargestellt [185]. Nach der Herstellung wurde das Material durch verschiedene Messungen charakterisiert. So wurde durch Röntgenstreuung und ^{27}Al -MAS-NMR überprüft, dass die Kristalle während des Herstellungsvorgangs intakt geblieben sind. Der Einbau des Broms in die Sodalithkäfige wurde unter anderem aus den Ergebnissen von ^{23}Na -MAS-NMR-Messungen gefolgert. Im Rahmen einer umfangreichen kalorimetrischen Untersuchung, von deren Ergebnissen bereits in Kapitel 3.2.2 die Rede war, wurde auf den Adsorptionsprozess und die Struktur der Wassermoleküle in den Superkäfigen von NaY geschlossen [23]. Die vorliegende Arbeit sollte nun durch Messungen an demselben Probenmaterial die gewonnenen Erkenntnisse erweitern.

Um gleichermaßen für Untersuchungen mittels der Gradienten- als auch der Deuteronen-NMR verwendet werden zu können, wurde das Probenmaterial in Dortmund zu gleichen Teilen mit H_2O und D_2O befüllt. Um außerdem das beladungsabhängige Verhalten untersuchen zu können, wurde eine der Proben mit vier und die andere mit 18 Wassermolekülen je einer Achtel Einheitszelle beladen, ehe die Proben in NMR-Röhrchen mit 6 mm Durchmesser eingeschmolzen wurden.

Das Einschmelzen hat den Vorteil, dass die Wasserbeladung klar definiert ist. Auf

der anderen Seite ist das Material in den Röhrchen für weitere Untersuchungen unzugänglich. Und da es sich nach der Auflösung der Arbeitsgruppe Boddenberg in Dortmund als unmöglich erwies, an das Ausgangsmaterial der Proben zu gelangen, konnten von diesen Proben keine Elektronenmikroskopieaufnahmen angefertigt werden, aus denen sich die Kristallitgröße hätte bestimmen lassen. Die Größe und Dispersität der Kristallite in den übrigen Proben konnten dagegen aus entsprechenden Aufnahmen ermittelt werden. Die Angaben finden sich in Tabelle 4.1, die Aufnahmen selbst im Abschnitt 4.5.4.

Nur wenige Messungen wurden schließlich an einer vollständig wasserbefüllten Probe aus NaY-Zeolithen vorgenommen. Bei diesen Zeolithen handelt es sich um kommerzielles Material mit der Herkunftsangabe Degussa, bestehend aus recht kleinen Kristalliten. Das Material sollte ursprünglich der Herstellung von Vergleichsproben zu den beiden NaBrY-Proben dienen, wurde aber dann ausschließlich für Diffusionsmessungen vergleichend zu den Messungen an den großen NaX-Zeolithen genutzt.

4.1.2 Eigene Versuche der Probenpräparation

Der Verwendung von NaY-Zeolithen, bei denen die kleineren Sodalithkäfige durch den Einbau von Brom blockiert sind, lag die Überlegung zugrunde, dass sich Interpretation der Messergebnisse vereinfachen ließe, wenn weniger Adsorptionsplätze für die Wassermoleküle zur Verfügung stünden. Dennoch kam bald der Wunsch auf, über Proben aus identischen Material und mit gleicher Wasserbefüllung zu verfügen, um die Konsistenz der gewonnenen Erkenntnisse in weiteren Experimenten überprüfen zu können. Daher wurde der Versuch unternommen, selbst in Darmstadt Zeolithproben definiert mit Wasser zu beladen.

Als Ausgangsmaterial dienten besagte NaY-Zeolithe von Degussa. In einem ersten Präparationsschritt wurde das Zeolithmaterial in vorbereiteten NMR-Röhrchen über Nacht im Ofen bei 400°C gelagert und anschließend mindestens eine weitere Nacht zusätzlich evakuiert, um alles vorhandene Wasser aus dem Material zu entfernen. Anschließend wurden die offenen Probenröhrchen im Exsikkator der Atmosphäre über einer flüssigen H₂O/D₂O-Mischung ausgesetzt. Dabei wurde die Massenzunahme durch wiederholtes Wiegen kontrolliert. Da die Masse des Ausgangsmaterials und der NMR-Röhrchen im Vorlauf bestimmt wurde, konnte aus der Massenzunahme auf die Anzahl der pro Achtel Einheitszelle adsorbierten Wassermoleküle geschlossen werden. Die Abbildung 3.3 auf Seite 128 zeigt beispielhaft die gravimetrisch bestimmte Adsorption der Wassermoleküle in zwei Zeolithproben. Man erkennt, dass anfangs sehr konstant in jeder Stunde etwa ein Wassermolekül pro Achtel Einheitszelle adsorbiert wird. Sind etwa 25-26 Moleküle adsorbiert, verringert sich die Adsorptionsrate deutlich.

Es war das Ziel, Proben mit ebenfalls vier und 18 Wassermolekülen pro Achtel Einheitszelle herzustellen, um sie mit den NaBrY-Proben zu vergleichen. Dazu wurden

die Proben zum passenden Zeitpunkt aus dem Exsikkator genommen und es wurde versucht, die Proben gasdicht abzuschmelzen. Allein dieser Schritt misslang über drei Monate hinweg in jedem von 45 dokumentierten Versuchen. Das Problem liegt darin, dass sich der Zeolith beim Erhitzen seinem Namen entsprechend verhält und bei einer gewissen Temperatur explosionsartig ausdehnt. Dadurch wird ein sauberes Abschmelzen verhindert. Selbst Proben, die äußerlich und unter dem Mikroskop sauber abgeschmolzen wirkten, erwiesen sich durch Kontrollwägungen nach einigen Wochen als undicht. Weder die Übernahme der Aufgabe durch verschiedene, im Glas-schmelzen erfahrene Laborleiter, noch die Halterung der Probe in flüssigem Stickstoff, das Fixieren des Materials durch Quarzwatte oder das Evakuieren vermochten ein dichtes Abschmelzen zu erreichen.

4.2 SFG-Diffusionsmessungen

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Alle NMR-Messungen im Rahmen dieser Arbeit fanden an verschiedenen, durch die Arbeitsgruppe selbst konstruierten Spektrometern in Darmstadt statt. Für die in diesem Kapitel zu besprechenden Diffusionsmessungen kamen drei Spektrometer zum Einsatz, die in ihrer Verschiedenartigkeit das ganze Spektrum der möglichen Aufbauten für die Gradienten-NMR abdecken. Die Messungen mittels gepulster Feldgradienten (PFG) werden im Abschnitt 4.3 behandelt, im Folgenden sollen die Messaufbauten für die statische Feldgradienten-NMR (SFG) kurz vorgestellt werden.

Zum ganz überwiegenden Teil fanden die Diffusionsmessungen in einem speziellen Gradientenmagneten statt. Dieser Magnet weist zwei gegenläufig gewickelte supra-leitende Spulen auf, die etwa im Abstand eines Spulenradius parallel zueinander angeordnet sind. Durch diese Anti-Helmholtz-Anordnung steht in der Mitte zwischen den beiden Spulen ein sehr großer Feldgradient von etwa 200 T/m zur Verfügung. Das Konzept für diesen Feldgradientenmagneten wurde Anfang der 90er Jahre in Mainz entwickelt [30]. Heute existieren nach unserem Wissen weltweit drei Spektrometer, in denen Magneten dieses Typs zum Einsatz kommen; eines steht nach wie vor in Mainz und zwei befinden sich in Darmstadt am Institut für Festkörperphysik. Der Magnet, in dem im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde, stammt von der Firma *Oxford Instruments*, der gesamte Aufbau wird daher intern kurz als Oxford-Spektrometer bezeichnet.²

Das Feldprofil dieses Magneten ist in der Abbildung 4.1 wiedergegeben. Man erkennt an der Auftragung, dass der maximale Feldgradient in der Mitte des Profils erreicht wird. An dieser Position ist allerdings das resultierende Magnetfeld null und daher keine Messung möglich. Alle Messungen an diesem Spektrometer fanden bei

²Der Magnet wurde 1994 von der Firma *Oxford Instruments* gebaut und weist eine Raumtemperaturbohrung mit 54 mm Durchmesser auf. Der zweite Gradientenmagnet in Darmstadt stammt von der Firma *Magnex Scientific*.

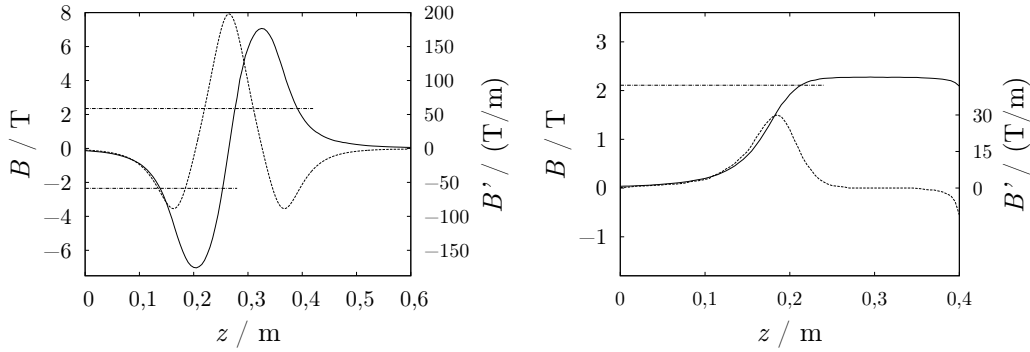


Abbildung 4.1: In den beiden Diagrammen sind jeweils das Magnetfeld $B(z)$ (durchgezogene Linie) und der Magnetfeldgradient $B'(z)$ (gestrichelte Linie) über der horizontalen Position aufgetragen. Das linke Diagramm zeigt beide Größen für den sogenannten Oxford-Gradienten, einen Magneten mit zwei supraleitenden Spulen in einer Anti-Helmholtz-Anordnung. Der Betrag des maximalen Magnetfelds beider Spulen beträgt etwa 7 T. Das Besondere stellt jedoch der hohe Magnetfeldgradient von etwa 200 T/m dar. Bei diesem maximalen Gradienten ist das Feld allerdings null. Gemessen wurde mit einer Larmorfrequenz von knapp 100 MHz, dem entsprechen 2,34 T. Ein Feld von $\pm 2,34$ T, veranschaulicht durch die dünnen horizontalen Linien, wird demnach an vier Positionen erreicht, an denen der Feldgradient etwa 60 beziehungsweise 180 T/m beträgt.

Rechts sind dieselben Größen für einen herkömmlichen, schon etwas älteren supraleitenden Magneten gezeigt. Die Protonenrelaxationsmessungen fanden im homogenen Feld dieses Magneten bei einer Larmorfrequenz von ebenfalls knapp 100 MHz statt. Für eine Messreihe (große NaX-Zeolithe) wurde die Diffusion im Streufeld dieses Magneten bei etwa 90 MHz, entsprechend etwa 2,1 T und 13,5 T/m, gemessen.

einer Larmorfrequenz von knapp 100 MHz statt. Dem entspricht bei Protonen ein Magnetfeld von 2,34 T. Aus der Auftragung geht hervor, dass das Magnetfeld an vier Positionen diesen Betrag aufweist. Der Magnetfeldgradient besitzt an den beiden mittleren Positionen einen Betrag von etwa 180 T/m (»großer Gradient«), weiter außen jeweils einen Betrag von knapp über 60 T/m (»kleiner Gradient«). Durch horizontales Verschieben des Probenkopfes innerhalb der Raumtemperaturbohrung kann zwischen den Gradienten hin- und hergewechselt werden. Das Magnetfeld ist dahingehend optimiert, dass es an den entsprechenden Positionen in radialer Richtung innerhalb der Abmessungen der Probe weitgehend ($\pm 3\%$) homogen ist [30].

Die hohen Feldgradienten bringen einige Besonderheiten mit sich: Würde im Gradienten nur eine einzige scharfe Frequenz eingestrahlt, so ergäbe sich nur an einer exakten horizontalen Position Resonanz. Die Anzahl der in der Probe resonant angeregten Spins wäre beliebig klein und das Signal dementsprechend nicht messbar. Nun weisen andererseits die verwendeten Hochfrequenzpulse eine endliche Dauer auf. Damit ist unweigerlich eine gewisse Frequenzunschärfe verbunden. Je kürzer die Pulse sind, desto breiter ist das Frequenzspektrum und desto mehr Spins in der

Probe werden angeregt. Dementsprechend sind in der Gradienten-NMR kurze Pulse erstrebenswert, um ein hinreichendes Signal zu erzeugen. Eine kurze Pulsdauer wird eine durch hohe Leistung während des RF-Pulses erreicht, denn von der Amplitude des Magnetfeldes B_{RF} hängt die Nutationsfrequenz ab, mit der die Spins in der Probe gedreht werden.

Am Oxford-Spektrometer kommt ein Verstärker vom Typ M3446 des Herstellers *AMT* zum Einsatz. Durch seine kurzzeitig hohe Ausgangsleistung von 1 kW betragen die 90°-Pulsdauern in den Experimenten zwischen 0,7 μs und 0,8 μs . Ein alternativ am zweiten Gradientenspektrometer der Arbeitsgruppe eingesetzter 2 kW-Verstärker ermöglicht sogar 90°-Pulsdauern von nur 0,4 μs [30]. Gleichwohl betrug in diesem Fall die angeregte Schichtdicke im großen Gradienten bei Protonen lediglich etwa 100 μm [71]. Die großen Leistungen gehen mit hohen elektrischen Spannungen im Probenkopf einher, damit verbunden ist wiederum die Gefahr elektrischer Überschlüsse, der durch sorgfältigen Bau des Schwingkreises (Vermeidung von Lötspitzen) zu begegnen ist.

Da die Resonanzfrequenz im Gradienten derart stark von der Position abhängt, ist es einleuchtend, dass jegliche Bewegung der Probe relativ zum Magnetfeld zu einer Störung der Messung führt. Jede mechanische Einwirkung auf den Aufbau aus Magneten und Probenkopf, wie er bereits aus Gebäudeschwingungen resultieren kann, ist daher zu vermeiden. Zu diesem Zweck steht der Aufbau auf einer Aluminiumplatte, die wiederum auf Autoschläuchen aufliegt, die eine wirksame Entkopplung vom Boden des Labors gewährleisten. Eine weitere Besonderheit ist mit der Empfindlichkeit des Aufbaus gegenüber Erschütterungen verbunden: Der Kryostat zur Temperierung des Probenkopfes benötigt ein Hochvakuum, das üblicherweise durch eine Turbomolekularpumpe in Verbindung mit einer Vorpumpe bereitgestellt wird. Da deren Rotationen jedoch ebenfalls die Messung stören könnten, dienen diese Pumpen am Oxford-Spektrometer nur dazu, das Hochvakuum einmal herzustellen. Im späteren Betrieb während der Messungen wird das Vakuum durch eine bewegungslos arbeitende Ionengetterpumpe (*Varian Starcell*) aufrechterhalten. Das Zusammenspiel der genannten Pumpen, insbesondere bei der Inbetriebnahme, erwies sich in der Praxis immer wieder als problematisch. Der verwendete Kryostat stammt wie der Magnet von *Oxford Instruments* und ermöglichte zusammen mit der zugehörigen Temperaturregelung *ITC 502* Messungen im Bereich zwischen 85 und 425 K bei einer Stabilität der Proben temperatur von ± 1 K. Kontrolliert wurde die Temperatur unmittelbar an der Probe durch einen Platinwiderstand Pt1000.

Der übrige Aufbau des Spektrometers unterscheidet sich nicht wesentlich von anderen NMR-Spektrometern: Eine Pulskarte (*PB24-100-32k-SP2* von *SpinCore Technologies*) erzeugt im Zusammenspiel mit einem Frequenzgenerator (*PTS 310*) die Hochfrequenzpulse, die vom Verstärker über den Duplexer an den Probenkopf gelangen. Dort wirkt die Sendespule gleichzeitig als Empfangsspule für das gegenüber dem RF-Puls um viele Größenordnungen kleinere NMR-Signal. Der Duplexer sorgt dafür, dass nur dieses Signal auch über den Vorverstärker (*Miteq AU-1448*) zum Empfänger geleitet wird. Dort wird das Signal weiter verstärkt und in einem

Quadraturdetektor mit einem Referenzsignal gemischt. Das ermöglicht die getrennte Aufnahme von Real- und Imaginärteil des Signals. Dieses Signal wird mittels einer ADC-Karte (*MI4021* von *Spectrum*) im Rechner eingelesen und verarbeitet. Die Datenaufnahme muss bei einem Gradientenspektrometer hinreichend schnell erfolgen, da die Magnetisierungsechos im Gradienten zeitlich scharf begrenzt sind [71]. Details zur Elektronik und insbesondere den verbauten Karten finden sich in der Dissertation von Achim Gädke [68], allgemeine Erläuterungen zum Aufbau eines NMR-Spektrometers in den Büchern von Levitt und Fukushima [64, 135].

Achim Gädke hat als Teil seiner umfangreichen Arbeit am Institut auch die Steuerungssoftware für die Spektrometer neu konzipiert und programmiert [67]. Zuvor war die Steuerung des Oxford-Spektrometers mittels einer Anfang der 90er Jahre von Gerald Hinze am Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz entwickelten Software erfolgt. Diese sogenannte Hinze-Software wird durch Skripte in einer eigenen, einfach zu erlernenden Syntax bedient. Allgemeine Einstellungen für das Spektrometer erfolgen in einer benutzerunabhängigen Konfigurationsdatei, individuelle Einstellungen können in einer persönlichen Konfigurationsdatei erfolgen. In jeweils einer Datei sind die verschiedenen Pulsfolgen definiert. Die eigentliche Messung schließlich wird in einer weiteren Datei eingestellt, die im günstigsten Fall weniger als 20 Zeilen Code enthält, zu einem Großteil nur aus einer Festlegung der Messparameter besteht und sich deshalb leicht überblicken lässt. Die Hinze-Software ermöglichte ohne große Vorkenntnisse die Durchführung praktisch aller Messungen am Oxford-Spektrometer einschließlich einer Ansteuerung der Temperaturkontrolle und einem automatisierten Auslesen des Platinwiderstands. Ein Großteil der Messungen fand mit Hilfe dieser Software statt, die unter DOS extrem stabil lief und deren schwerwiegendstes Defizit aus Sicht des unbedarften Anwenders in der Begrenzung auf acht plus drei Zeichen für den Dateinamen lag.

Gleichwohl wurde die Hinze-Software mit guten Argumenten nach und nach an allen Spektrometern der Arbeitsgruppe durch DAMARIS, die maßgeblich von Achim Gädke mit Unterstützung von Markus Rosenstihl und anderen geschaffene DArmstadt MAgnetic Resonance Instrument Software, ersetzt.³ Ein wesentlicher Grund für die Ablösung lag darin, dass die Hinze-Software nur auf Rechnern mit DOS-Betriebssystem lauffähig war. Außerdem war lediglich die Ansteuerung von Puls- und ADC-Karten nach dem ISA-Standard implementiert, für die in modernen Rechnern kein Steckplatz mehr vorhanden ist [68]. Die seit 2004 entwickelte Software DAMARIS unterstützt dagegen PCI-Steckkarten und ist sowohl auf Windows- wie auf Linux-Betriebssystemen lauffähig. Sie wurde gezielt modular entwickelt und teilt sich in ein Hardware-nahes Backend und ein Experiment-nahes Frontend. Wie die Hinze-Software wird auch DAMARIS durch Skripte gesteuert; in einem wird das Experiment definiert, ein anderes legt den Empfang und die Verarbeitung der

³Ein Repository mit dem Programm und rudimentärer Dokumentation findet sich unter der Adresse <http://developer.berlios.de/projects/damaris/> (Stand 5.2.2012).

Messdaten fest. Allerdings entschieden sich die Entwickler von DAMARIS gegen eine eigens angepasste Skriptsprache und stattdessen für Python. Die Schwierigkeit für den Anwender liegt nun nicht allein im Erlernen dieser Sprache, vielmehr gestalten sich DAMARIS-Skripte wesentlich unübersichtlicher, da viele Einstellungen, die bei der Hinze-Software im Verborgenen getroffen wurden, in den Skripten festgelegt werden. Ein erstes Ziel im Rahmen dieser Arbeit beim Umgang mit DAMARIS bestand daher in der Erstellung von einfachen und gut kommentierten Musterskripten für typische Messungen am Gradientenspektrometer (Anhang 7.2).

Für eine verlässliche Auswertung der Diffusionsmessungen mittels des Stimulierten Echos im statischen Feldgradienten ist eine Kenntnis der Relaxationszeiten T_1 und T_2 erforderlich. Diese Relaxationsmessungen fanden überwiegend in einem einfachen, älteren Magneten mit homogenem Magnetfeld statt, den die Arbeitsgruppe aus einem Aachener Institut übernommen hat (»Alter Aachener« Magnet). Er weist eine maximale Feldstärke von 2,34 T auf; es kann also bei identischer Frequenz gemessen werden wie im Oxford-Gradienten. Die Spektrometer sind überhaupt sehr ähnlich und dabei wie alle Spektrometer der Arbeitsgruppe modular aufgebaut. Der hier eingesetzte Verstärker (*ENI LPI-10*) leistet formal ebenfalls 1 kW, jedoch ist diese Leistung nur von 10 bis 86 MHz spezifiziert. Bei den eingestellten höheren Frequenzen ist die tatsächliche Leistung geringer, was je nach Frequenz zu einer längeren Pulslänge ($t_{90^\circ} \approx 1 \mu\text{s}$) führt.

Darüber hinaus fanden im Streufeld dieses Magneten auch Diffusionsmessungen statt. Die Nutzung des Streufelds eines homogenen Magneten stellt die einfachste Möglichkeit dar, Diffusionsmessungen mittels der Methode der statischen Feldgradienten-NMR durchzuführen. Bei einem typischen 100 MHz-NMR-Magneten beträgt der maximale Gradient bis zu 60 T/m [58]. Da das Feld an der Stelle des maximalen Gradienten bereits zu stark abgefallen ist, nutzt man allerdings häufig nur einen geringeren Gradienten und dafür ein größeres Magnetfeld. Der Gradient des »Alten Aachener« Magneten erreicht in der Spitze etwa 30 T/m (Abb. 4.1). Um eine weitgehende Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten – die Relaxationszeiten sind frequenzabhängig –, wurde eine Larmorfrequenz von 90 MHz gewählt. An der entsprechenden Position, bei der das zugehörige Magnetfeld erreicht wurde, betrug der Gradient $(13,63 \pm 0,04) \text{ T/m}$.

Um den Betrag des Feldgradienten zu bestimmen, wurde nach jeder Verschiebung des Probenkopfes an der neuen Position eine Eichmessung an destilliertem Wasser bei 25°C durchgeführt. Eine solche Eichmessung ist in Abbildung 4.2 wiedergegeben und besteht typischerweise aus einer Messung des Hahnechos und mehreren Messungen des Stimulierten Echos. Eine gemeinsame Anpassung unter Verwendung des bekannten Diffusionskoeffizienten von Wasser liefert den gesuchten Feldgradienten.⁴

⁴Bei 298,15 K beträgt der Diffusionskoeffizient von Wasser $2,30 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [214]. In vielen älteren Artikeln, insbesondere vor 1970, wird häufig noch auf einen zu hohen Wert referiert. Mehr zur Frage der Kalibrierung von Diffusionsmessungen im Feldgradienten findet sich in zwei Aufsätzen von Manfred Holz et. al., dort sind auch die Diffusionskoeffizienten von Wasser und anderen

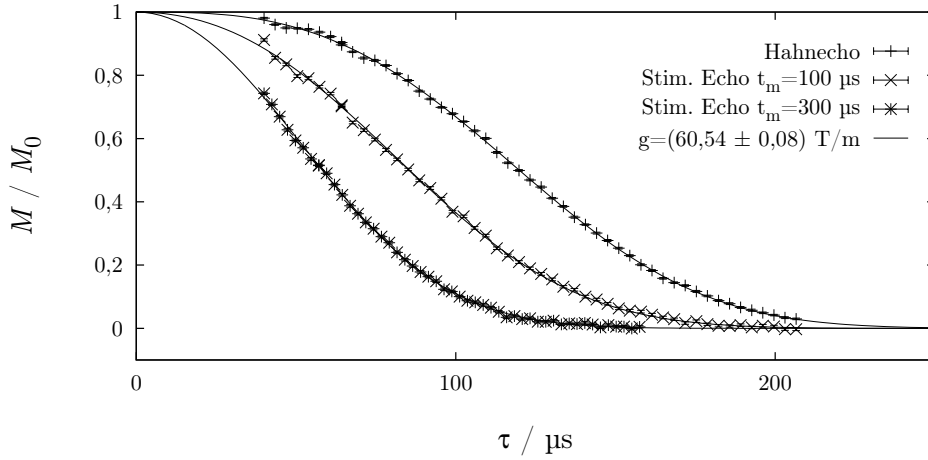


Abbildung 4.2: Dokumentation einer typischen Eichmessung an destilliertem Wasser bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$. Jeder Punkt steht für die Höhe der normierten Echoamplitude bei der jeweiligen Evolutionszeit τ nach 80 Akkumulationen. Bei den Messungen des Stimulierten Echos wurde die Mischzeit t_m bei dem angegebenen Wert konstant gehalten, was hier unproblematisch ist, da nicht eingeschränkte Diffusion vorliegt. Eine gemeinsame Anpassung der drei Messreihen unter Verwendung des bekannten Diffusionskoeffizienten und der – hier praktisch vernachlässigbaren – Relaxationszeiten von Wasser ergab einen Feldgradienten von $g = (60,54 \pm 0,08) \text{ T/m}$.

4.2.2 Wasser in NaA

Da in der Praxis mit jedem Wechsel zwischen großem und kleinem Gradienten im Oxford-Spektrometer nicht nur eine Eichmessung, sondern noch zuvor die Suche nach der exakten Positionierung des Probenkopfs im Gradienten verbunden ist, um ein optimales Signal zu erhalten, wird man bemüht sein, möglichst viele Messungen bei einem Gradienten durchzuführen. Ebenfalls zeitaufwändig ist die Einstellung einer anderen Proben temperatur, da nicht nur die Probe, sondern der gesamte Probenkopf im Kryostaten temperiert werden. Daher wurden die Temperatur und der Gradient während eines längeren Messzyklus konstant gehalten. Ein solcher Messzyklus bestand dann typischerweise aus einer T_1 -Messung mittels der *Saturation Recovery*-Methode, einer T_2 -Messung mittels des Hahnechoexperiments und einer Reihe von Messungen des Stimulierten Echos bei unterschiedlichen Evolutionszeiten.

Flüssigkeiten für verschiedene Temperaturbereiche aufgeführt [91,92]. Für diese wie die meisten anderen Anpassungen in dieser Arbeit wurde das von Olaf Isfort, einem früheren Doktoranden der Arbeitsgruppe, entwickelte und mittels tcl-Skripten bedienbare Programm FITSH benutzt. Es verwendet zur Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate (χ^2) standardmäßig den Downhill-Simplex-Algorithmus.

Durch das Festhalten der Evolutionszeit τ beim Stimulierten Echo wird sichergestellt, dass die Längenskala für die Diffusionsmessung eindeutig definiert ist. Diese ergibt sich aus der Identifikation des Stimulierten Echos mit einem Streuexperiment, für das sich ein generalisierter Streuvektor $Q = \gamma g \tau$ berechnet, wie in Kapitel 2.2.3 gezeigt wurde. Die Bedingung für diese Identifikation, dass nämlich die Evolutionsdauer τ gegenüber der Mischzeit t_m vernachlässigbar ist, war bei den Experimenten überwiegend gegeben: So wurden je nach Temperatur und Gradient Evolutionszeiten zwischen 30 und 800 μs voreingestellt und die Mischzeit im Bereich von einigen Millisekunden variiert. Nur bei langen Evolutionszeiten und insbesondere im großen Gradienten, wenn die Diffusion die Echoamplitude schon nach kurzen Mischzeiten stark reduziert, trat der Fall auf, dass die Evolutionszeit in den Beginn des Variationsbereichs der Mischzeit fiel.

Je nach Probe und Einstellung ist das einzelne Echosignal im Gradientenspektrometer teilweise kaum vom Untergrund zu unterscheiden. Daher wurden alle Einzelmessungen mehrfach wiederholt und das Signal dieser Messungen akkumuliert. Während beim Hahnechoexperiment das Signal beispielsweise nach 100 Akkumulationen bereits deutlich zu erkennen war, waren beim Stimulierten Echo im großen Gradienten und bei langen Evolutionszeiten – und damit weit fortgeschrittener transversaler Relaxation – bis zu 2000 Akkumulationen notwendig. Trotz dieser hoher Anzahl an Wiederholungen blieb die Dauer einer Diffusionsmessung überschaubar: Denn durch die meist kurzen T_1 -Zeiten waren hohe Wiederholraten von bis zu drei Einzelmessungen pro Sekunde möglich. Die Mischzeit wurde typischerweise in 40, gleichmäßig auf einer logarithmischen Skala verteilten Schritten variiert. Selbst bei 2000 angenommenen Akkumulationen dauerte eine gesamte Diffusionsmessung also weniger als acht Stunden.

An den gemessenen Zerfall der Magnetisierung beim Hahnecho wurde die Gleichung 2.25 durch Variation der Anfangsmagnetisierung, des Diffusionskoeffizienten und der transversalen Relaxationszeit angepasst. Dabei zeigte sich, dass der Diffusionsterm praktisch kaum Einfluss auf den Verlauf der Echoamplitude hat. Bei 263 K und einer Evolutionszeit von 500 μs trägt er zum Beispiel weniger als ein Prozent zum gesamten Magnetisierungsabfall bei. Das macht umgekehrt deutlich, dass sich die Diffusion von Wasser in Zeolithen allein aus dem Hahnechoexperiment nicht bestimmen lässt. Um eine bessere Anpassung zu erhalten, wurde der Diffusionsterm bei bekannter Diffusivität später konstant gehalten. In die Auswertung des Echozerfalls beim Stimulierten Echo geht die transversale Relaxationszeit nur als ein konstanter Faktor ähnlich der Anfangsmagnetisierung ein. Daher konnte hier darauf verzichtet werden, T_2 neben der Messung im Gradienten auch im homogenen Feld zu bestimmen.

Problematischer verhält es sich mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 . Ihr Term geht strukturell ähnlich in den Magnetisierungszerfall des Stimulierten Echos nach Gleichung 2.27 ein wie der Diffusionsterm. Sofern die Bedingung $\tau \ll t_m$ gilt, sind die Einflüsse gar ununterscheidbar. Daher wurde T_1 bei einer Temperatur vergleichend

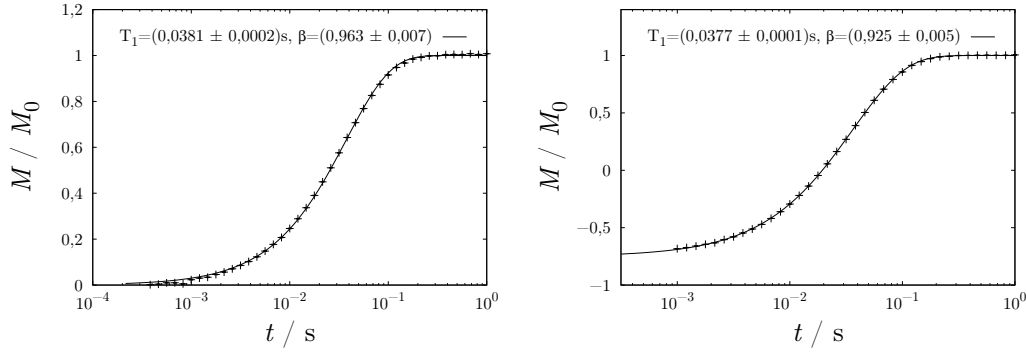


Abbildung 4.3: Um die Verlässlichkeit der im Gradienten gemessenen T_1 -Zeiten zu überprüfen, wurde die longitudinale Relaxation bei 263 K im homogenen Magnetfeld auf zwei verschiedene Weisen nachgemessen: links mittels einer Sättigungspulsfolge und anschließendem 90° -Puls (*Saturation Recovery*), rechts durch einen 180° -Puls gefolgt von einem 90° -Puls (*Inversion Recovery*), jeweils mit 32 Akkumulationen bei einer Larmorfrequenz von 99,545 MHz. Die Ergebnisse sind praktisch identisch.

auch im homogenen Feld bestimmt. In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse für die *Saturation Recovery*- und die *Inversion Recovery*-Methode dargestellt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung. Andererseits weichen die Ergebnisse um knapp 11 % von den im Gradienten gemessenen Werten ab. In der Abbildung 4.4 sind alle am Zeolithen NaA gemessenen longitudinalen Relaxationszeiten über der Temperatur aufgetragen.

Die Messungen im Gradienten bei 58 T/m wurden mittels der *Saturation Recovery*-Pulsfolge vorgenommen und die Ergebnisse mittels der gestreckt exponentiellen Funktion

$$M(t) = M_0 \left(1 - e^{-(t/T_1)^{\beta_{\text{KWW}}}} \right) \quad (4.1)$$

angepasst. Die Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion mit dem zusätzlichen Parameter β_{KWW} im Exponenten bildet eine logarithmische Gaußverteilung von Exponentialfunktionen ab [138]. Die mittlere longitudinale Relaxationszeit dieser Verteilung berechnet sich nach der Formel [89]:

$$\langle T_1 \rangle = \frac{T_1}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma \left(\frac{1}{\beta_{\text{KWW}}} \right) \quad (4.2)$$

Indes ergab sich bei allen Messungen ein Streckungsparameter β_{KWW} nur geringfügig kleiner als Eins, die longitudinale Relaxation erfolgte also weitgehend monoexponentiell.

Die im Gradienten gemessenen T_1 -Zeiten, die leicht von den im homogenen Feld ermittelten Werten abweichen, wirken sich auch in geringerem Maß auf die berechneten Diffusivitäten aus. Sofern vorhanden wurde deshalb T_1 aus dem homogenen Feld

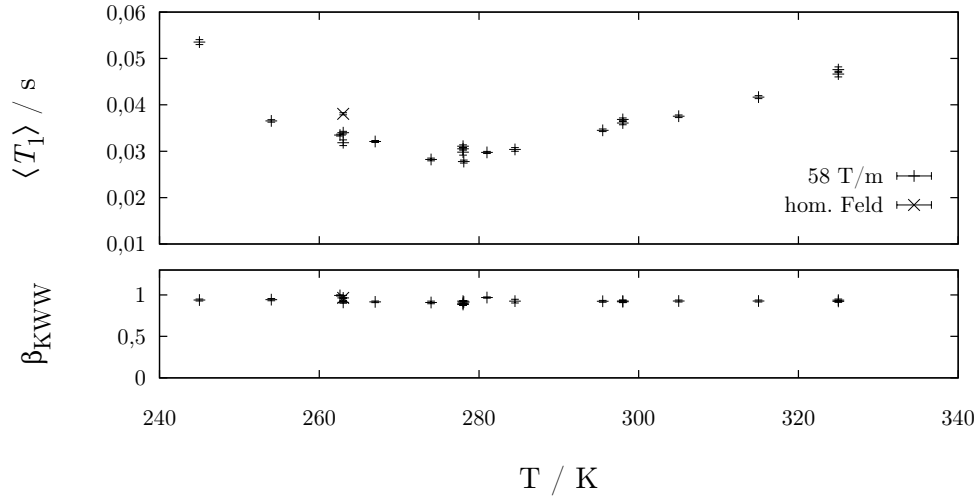


Abbildung 4.4: Die Magnetisierungsverläufe bei der *Saturation Recovery*-Pulsfolge wurden durch eine gestreckt exponentielle Funktion angepasst. Daraus wurden mittlere Relaxationszeiten bestimmt, die oben über der inversen Temperatur aufgetragen sind. Bis auf eine Messung wurden alle Zeiten im Gradienten gemessen. Unten ist der zugehörige Streckungsparameter β_{KWW} aufgetragen, der fast immer geringfügig kleiner als eins ist.

verwendet, um die Zerfälle des Stimulierten Echos anzupassen. Gleichwohl ändert eine abweichende longitudinale Relaxationszeit nichts am prinzipiellen Verhalten des Diffusionskoeffizienten, auf das im Folgenden eingegangen werden soll.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten geschah durch eine Auswertung der Zerfälle des Stimulierten Echos in Abhängigkeit von der Mischzeit. An die experimentell bestimmten Werte wurde die Gleichung 2.27 angepasst, wobei nur die ursprüngliche Echoamplitude und der Diffusionskoeffizient als freie Parameter verwendet wurden. Die Qualität der Anpassungen war im Allgemeinen sehr gut: Für mittlere Evolutionszeiten und Temperaturen im kleinen Gradienten ermittelte das Programm FITSH relative Fehler des Diffusionskoeffizienten zwischen zwei und drei Prozent.⁵

Ein ganz wesentliches Ergebnis dieser Diffusionsmessungen am Zeolithen NaA

⁵Indes dürften diese Angaben den tatsächlichen Fehler unterschätzen, da wiederholte Messungen bei identischen Parametern größere Abweichungen zeigten. Als mögliche Ursache ist an Temperaturschwankungen im Labor zu denken, die die Messelektronik beeinflussen und sich auf der Zeitskala eines Tages ereignen. Mehr dazu in der Dissertation von Achim Gädke [68]. Die Schwankungen des Diffusionskoeffizienten bei den hier vorgestellten Messungen lagen im Bereich von bis zu zehn Prozent. Sie entsprechen damit den Schwankungen, die in der Auftragung 4.5 innerhalb des Plateaubereichs bei größeren Evolutionszeiten auftreten, und sind mithin für die weitere Auswertung unbeachtlich. Zum Programm FITSH von Olaf Isfort siehe die Anmerkungen in Fußnote 4 auf Seite 155.

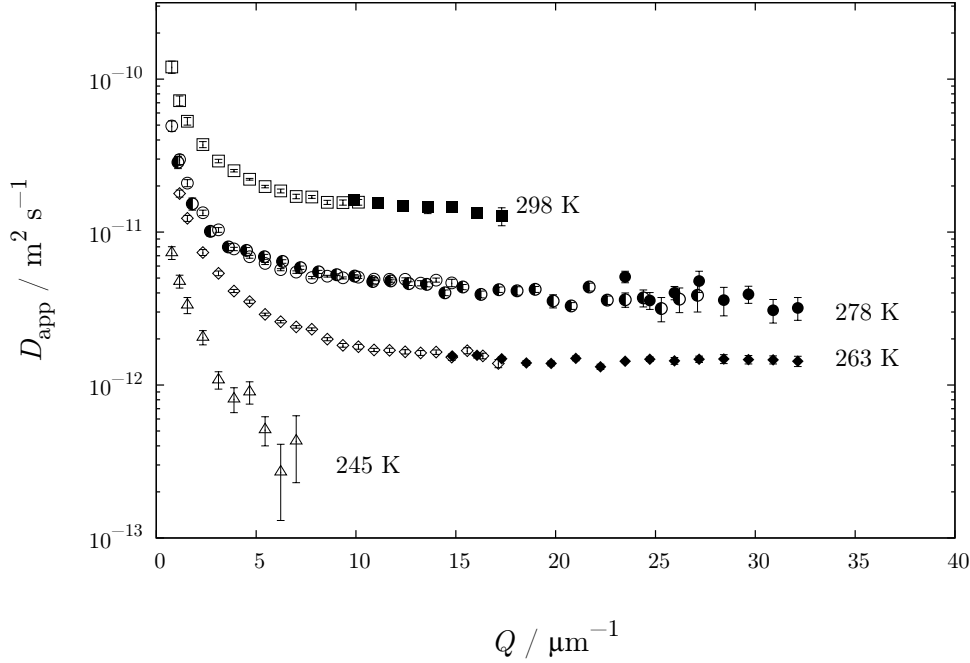


Abbildung 4.5: Scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{app} von Wasser im Zeolithen NaA für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom generalisierten Streuvektor $Q = \gamma g \tau$. Die Kristallitgröße beträgt etwa $2,4 \mu\text{m}$. Die Messungen erfolgten im statischen Feldgradienten bei 58 T/m (leere Symbole), bei 135 T/m (halbausgefüllte Symbole) und bei 185 T/m (ausgefüllte Symbole).

besteht in der Erkenntnis, dass der gemessene Diffusionskoeffizient sich mit der gewählten Evolutionszeit ändert, obwohl sämtliche anderen Parameter konstant gehalten werden. In der Abbildung 4.5 lässt sich bei allen Temperaturen ein starker Anstieg des Diffusionskoeffizienten hin zu kurzen Evolutionszeiten τ beobachten. Bei freier, nicht eingeschränkter Diffusion sollte der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Evolutionszeit konstant bleiben. Da dies hier offensichtlich nicht der Fall ist, liegt es nahe, von einem scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} zu sprechen. Dessen Verhalten bei kleinen Evolutionszeiten lässt sich im Ansatz verstehen, wenn man das Stimulierte Echo als Streuexperiment mit dem generalisierten Streuvektor $Q = \gamma g \tau$ betrachtet: Demnach entspricht eine kurze Evolutionszeit einem kleinen Streuvektor Q , was nichts anderes bedeutet, als dass das Experiment für Diffusion auf großen Längenskalen empfindlich wird. Das wäre unproblematisch, sofern die Wassermoleküle auf diesen großen Längenskalen unbegrenzt diffundieren könnten. Tatsächlich ist das hier aber nicht der Fall.

Als Einheit für die Größe Q wurde in der Abbildung 4.5 bewusst ein inverser Mikrometer gewählt. Von dieser Größenordnung sind nun gerade die Zeolithkristallite in der Probe. Offenbar wird die Diffusion an der Oberfläche der Kristallite behindert.

Um das Verhalten des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Q vollständiger abbilden zu können, wurden weitere Messungen bei anderen Gradienten vorgenommen. Dabei kam ein im NMR-Labor eigentlich unerwünschtes Ereignis ganz zupass: Vermutlich infolge eines kurzzeitigen Verlustes der Supraleitfähigkeit der Magnetfeldspulen (*Quench*) wies der Oxford-Magnet bei Aufnahme der Messungen einen kleinen Gradienten von 58 T/m und einen großen Gradienten von nur noch 135 T/m auf. Erst durch ein erneutes Hochfahren des Magneten wurden wieder das volle Magnetfeld und damit auch ein großer Gradient von knapp 185 T/m erreicht. Somit standen insgesamt drei verschieden große Gradienten zur Verfügung. Durch diese verschiedenen Gradienten erweiterte sich der Messbereich für die Diffusion. Der große Gradient ermöglichte die Messung auf sehr kleinen Längenskalen. Bemerkenswert ist hier, dass der Diffusionskoeffizient hin zu großen Q konstant bleibt. Wenn die Interpretation zutrifft, dass der Anstieg von D_{app} bei kleinem Q eine Folge der begrenzten Größe der Kristallite ist, dann darf man davon ausgehen, dass der bei großen Q erreichte Plateauwert von D_{app} den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten angibt. Mittels der Methode der statischen Feldgradienten wäre man also vergleichsweise einfach in der Lage, die intrakristalline Diffusion von Wasser in Zeolithen zu messen.

Dafür, dass diese Interpretation richtig ist, spricht eine weitere Beobachtung in der Abbildung 4.5: Die Ergebnisse aus den Messungen in den unterschiedlichen Gradienten überlappen sich erstaunlich gut. Das bedeutet aber nichts anderes, als dass der scheinbare Diffusionskoeffizient tatsächlich nicht von der Evolutionszeit τ , sondern von der Größe Q abhängig ist, die somit zu Recht mit einem generalisierten Streuvektor identifiziert wird.

Der Befund wird weiterhin durch die Messreihen gestützt, die bei anderen Temperaturen aufgenommen wurden. Während der Betrag des Diffusionskoeffizienten sich mit der Temperatur erwartbar verändert, bleibt doch das Q -abhängige Verhalten bei allen gemessenen Temperaturen erhalten. Der Übersichtlichkeit wegen sind in der Abbildung 4.5 nicht alle gemessenen Diffusionskoeffizienten enthalten. Die hier nicht gezeigten Messungen fanden bei Temperaturen statt, bei denen die Evolutionszeiten nicht über den ganzen zugänglichen Bereich verändert wurden. Sie gehen in Teilen in die im Abschnitt 4.2.5 vorgestellte Betrachtung zur Temperaturabhängigkeit der Diffusion ein, zeigen aber auch – so weit erkennbar – das gleiche Q -abhängige Verhalten.

Bei hohen und insbesondere bei tiefen Temperaturen gestaltete es sich schwierig, das Plateau mit den konstanten Diffusionskoeffizienten zu erreichen. In letzterem Fall liegt die Ursache in der schnellen transversalen Relaxation. Konkret betrug die transversale Relaxationszeit T_2 bei 245 K nur noch 200 μs . Sofern hier also längere Evolutionsdauern vorgewählt werden, ist die Magnetisierung durch die Relaxation bereits zu stark zerfallen, um noch für eine Diffusionsmessung dienen zu können. Auf

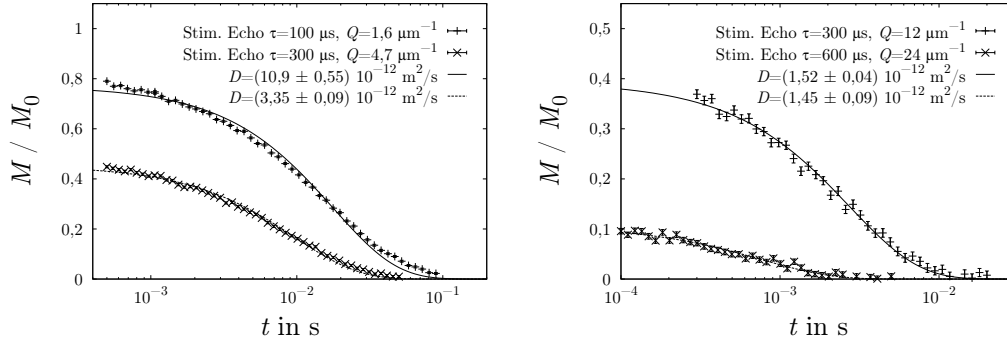


Abbildung 4.6: Zerfälle des Stimulierten Echos in NaA bei 263 K. Links im kleinen Gradienten (58 T/m), rechts im großen Gradienten (185 T/m) gemessen. Bei kleinen $Q = \gamma g \tau$ zeigen sich Anomalien: Die Anpassung weicht von den Messdaten in charakteristischer Weise ab: Bei kleinen und größeren Mischzeiten t_m liegen die Messwerte oberhalb, bei mittleren Zeiten unterhalb der Anpassung. Diese Abweichungen finden sich auch bei den anderen Proben und kleinem Q , nie jedoch bei großem Q .

diese und andere Limitierungen der Messmethode wird noch einmal ausführlicher im Abschnitt 4.4 eingegangen.

Bei den bisherigen Betrachtungen blieben die eigentlichen Zerfallskurven der Magnetisierung unbeachtet. Sie sind in Abbildung 4.6 für den großen und den kleinen Gradienten sowie unterschiedliche Evolutionszeiten wiedergegeben. Bereits erwähnt wurden die vergleichsweise guten Anpassungen bei mittleren Evolutionszeiten im kleinen Gradienten. Bei längeren Evolutionszeiten im großen Gradienten tritt der eben schon beschriebene Effekt auf, dass die transversale Relaxation die Anfangsmagnetisierung für die eigentliche Diffusionsmessung bereits sehr stark reduziert hat, so dass sich das Echosignal auch nach vielen Akkumulationen kaum mehr aus dem Untergrund abhebt.

Was gilt bei kurzen Evolutionszeiten? Die linke Grafik in der Abbildung 4.6 zeigt hier eine Auffälligkeit: Die Anpassungen weichen – trotz geringer ausgewiesener Fehler – systematisch von den Messwerten ab. Ein exponentieller Abfall, wie für die Anpassung zugrunde gelegt, vermag den experimentellen Befund also nicht exakt wiederzugeben. Das ist aber auch nicht verwunderlich. Denn bei der Herleitung dieses exponentiellen Zusammenhangs in den Kapiteln 2.1.2 und 2.2.3 wurde jeweils freie Diffusion vorausgesetzt. Die Anomalien der Zerfallskurven können also offenbar als weiterer Hinweis auf die eingeschränkte Diffusion bei kleinem Q gewertet werden. Auch diesem Punkt soll in der Folge noch nachgegangen werden.

4.2.3 Wasser in NaX

Wenn der Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei kleinem Q auf den Einfluss der Kristallitgröße zurückzuführen ist, so besteht eine naheliegende Möglichkeit, diese Hypothese zu überprüfen, in der Untersuchung einer anderen Probe mit abweichender Kristallitgröße. Mit dieser Zielsetzung fanden Diffusionsmessungen an einer Probe aus NaX-Zeolithen statt, die aus gleichmäßig großen Kristalliten (Durchmesser 30-35 μm) bestand.

Die abweichende Kristallstruktur und der veränderte Kationengehalt dieser Probe bedingten bei gleicher Temperatur allerdings teilweise andere Relaxationszeiten und Diffusivitäten. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wurde für verschiedene Temperaturen mittels der *Saturation Recovery*-Pulsfolge im homogenen Feld bestimmt. Die Anpassung einer KWW-Funktion ergab einen Streckungsparameter sehr nahe eins und ein T_1 nahe dem Wert von NaA. Dagegen erwiesen sich die transversalen Relaxationszeiten mit etwa fünf Millisekunden bei 263 K als wesentlich länger als bei NaA. Das vereinfacht eine Diffusionsmessung bei großem Q . Auf der anderen Seite ergaben die Messungen in NaX aber eine um fast acht mal schnellere Diffusion bei gleicher Temperatur. Das wiederum erschwert die Messung insbesondere bei hohen Temperaturen.

Die Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten, aufgetragen über Q bei zwei ausgewählten Temperaturen. Messungen bei anderen Temperaturen wären ohne Weiteres möglich gewesen, lagen aber außerhalb der Fragestellung. Man erkennt im Vergleich mit der Abbildung 4.5, ein ganz ähnliches Plateau, das aber erst bei deutlich kleinerem Q in einen starken Anstieg übergeht. Insofern findet sich die Hypothese bestätigt: In den großen Kristalliten ist freie Diffusion auf einer größeren Längenskala möglich, dementsprechend nimmt der scheinbare Diffusionskoeffizient als Zeichen eingeschränkter Diffusion erst bei kleinerem Q deutlich zu.

Das Plateau mit dem nahezu konstanten intrakristallinen Diffusionskoeffizienten wird in NaX bereits mittels einer Messung im kleinen Gradienten des Oxford-Magneten erreicht. Eine Messung im großen Gradienten wurde dadurch obsolet. Stattdessen konnte der Verlauf bei kleinem Q durch eine Messung im Streufeld eines homogenen Magneten bei einem Gradienten von nur 13,6 T/m genauer aufgenommen werden. Denn im großen Gradienten wären Evolutionszeiten von nur wenigen zehn Mikrosekunden einzustellen gewesen, um bei so kleinem Q zu messen. Das ist unter anderem deshalb problematisch, weil man sich mit so kurzen Evolutionszeiten der Dauer der RF-Pulse nähert, die aber in allen Herleitungen vernachlässigt wurde. Im kleineren Gradienten profitiert man außerdem von einer größeren angeregten Schichtdicke und damit von einem besseren Signal. Jedenfalls zeigt sich auch bei den Messungen an NaX, dass die Messungen bei den verschiedenen Gradienten sehr gut aneinander anschließen.

Die Magnetisierungsverläufe sind in der Abbildung 4.8 für beide Gradienten und

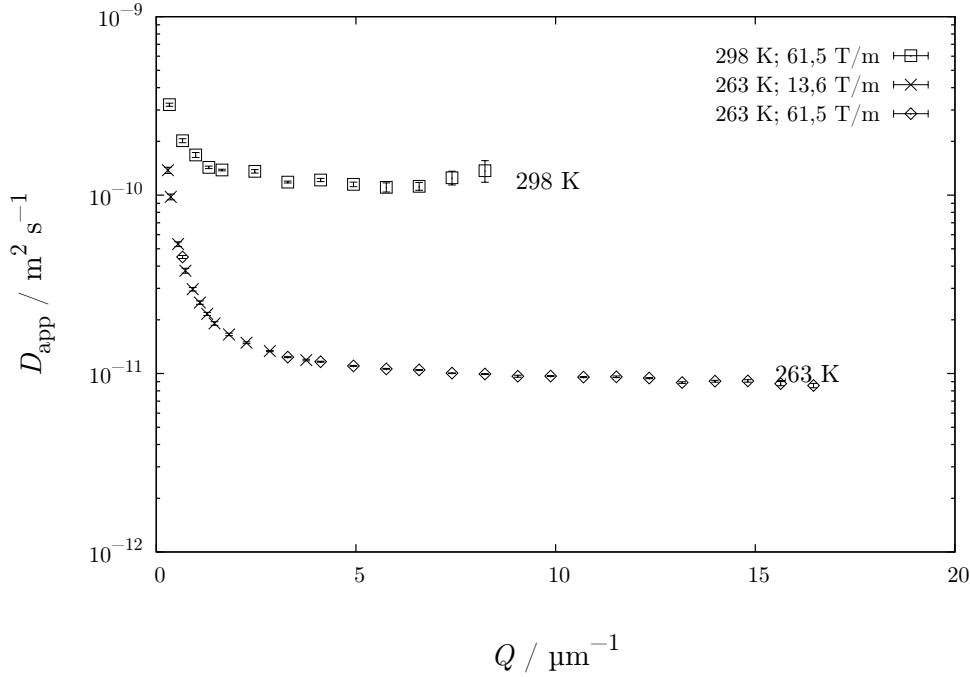


Abbildung 4.7: Scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{app} von Wasser im Zeolith NaX. Die Kristallitgröße beträgt etwa $30 \mu\text{m}$. Messungen im Streufeld eines homogenen Magneten ($g = 13,6 \text{ T/m}$) und im Oxford-Spektrometer ($61,5 \text{ T/m}$). Wie in der Probe NaA erhält man für große Q ein Plateau mit nahezu konstanten Diffusionskoeffizienten. Im Unterschied zur Messung an NaA reicht das Plateau aber zu deutlich kleineren Q .

verschiedene Evolutionszeiten aufgetragen. Die Anpassungen sind im Allgemeinen sehr gut. Es wird auch deutlich, dass infolge der längeren transversalen Relaxationszeit die Anfangsmagnetisierung gegenüber der NaA-Probe auch bei größeren Evolutionsdauern noch nicht so stark abgefallen ist. Die bei kurzen Evolutionszeiten in der NaA-Probe auffälligen Anomalien lassen sich in der NaX-Probe nur bei genauem Betrachten erkennen. Die Abweichung zwischen dem unter der Voraussetzung von freier Diffusion berechnetem Echozerfall und den Messwerten fällt hier deutlich geringer aus.

Für den intrakristallinen Diffusionskoeffizienten lassen sich aus der Abbildung 4.7 Werte von $(9 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 263 K und von $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 298 K abschätzen. Das deckt sich in etwa mit den Ergebnissen, die Jörg Kärger in Leipzig mittels gepulster Feldgradienten-NMR erhalten hat: Aus einer temperaturabhängigen Auftragung des intrakristallinen Diffusionskoeffizienten aus dem Jahr 1971 ergeben sich die Werte $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 263 K und $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 298 K [102]. Aus einer

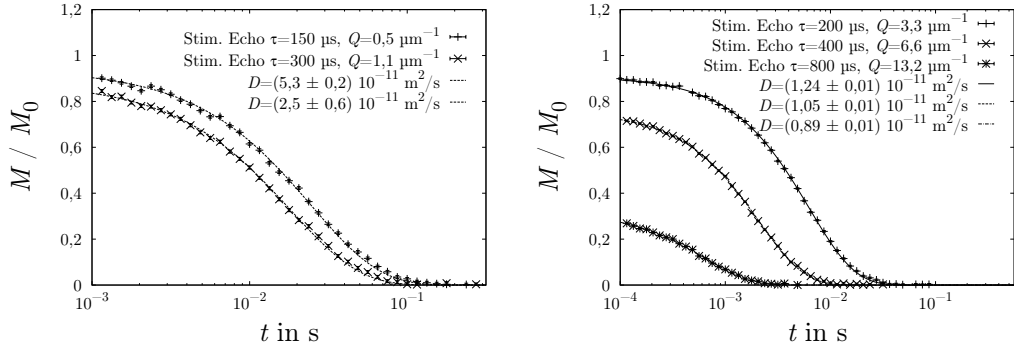


Abbildung 4.8: Zerfälle des Stimulierten Echos in NaX bei 263 K. Die Messungen links entstanden im Streufeld eines homogenen Magneten bei 13,6 T/m, bei den Messungen rechts im Oxfordmagneten betrug der Gradient 61,5 T/m. Auch bei den hier gezeigten Magnetisierungsverläufen scheint es Anomalien zu geben, allerdings bei wesentlich kleinerem Q als in NaA: In der linken Auftragung liegen die zwischen 40 und 70 ms gemessenen Werte alle oberhalb der Anpassung. Die Abweichungen in derselben Auftragung bei etwa 2 und 5 ms sind dagegen eher auf ein experimentelles Problem zurückzuführen, vermutlich auf zusätzliche Echos, die den Bereich durchqueren, in dem das Untergrundsignal aufgezeichnet wurde. Vergleiche dazu Abbildung 2.4 auf Seite 62.

beladungsabhängigen Auftragung des Jahres 1989 entnimmt man dann für vollständige Wasserbeladung bei 293 K einen Diffusionskoeffizienten von $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [61].⁶ Die in der vorliegenden Arbeit mittels statischer Feldgradienten bestimmten Diffusivitäten liegen also tendenziell eher unter den mit Hilfe gepulster Gradienten bestimmten Werten.

4.2.4 Wasser in NaBrY

Verglichen mit den bisher vorgestellten Diffusionsmessungen unterlagen die Messungen an den beiden Proben der NaY-Zeolithe mit blockierten Sodalithkäfigen besonderen Bedingungen: Während die Proben bisher vollständig mit Wasser befüllt waren, weisen die NaBrY-Proben nur Teilbefüllungen auf. Zudem wurden sie nur zur Hälfte mit H_2O , zur anderen Hälfte mit D_2O befüllt. Beides zusammengenommen bedeutet, dass bei der mit 18 Wassermolekülen pro Achtel Einheitszelle befüllten Probe nur etwa ein Viertel des Signals, bei der mit vier Molekülen befüllten Probe gar nur etwa ein Sechzehntel des Signals der bisherigen Messungen erwartet werden darf. Weiterhin sind beide Proben in NMR-Röhrchen mit vergleichsweise dickem Glasrand eingeschmolzen. Auch das verspricht ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Vor diesen Überlegungen müssen die gemessenen Magnetisierungsverläufe in

⁶Die identische Auftragung ist auch in einem Handbuchbeitrag Kärgers aus dem Jahr 1992 enthalten, dort allerdings mit der Temperaturangabe 298 K [109].

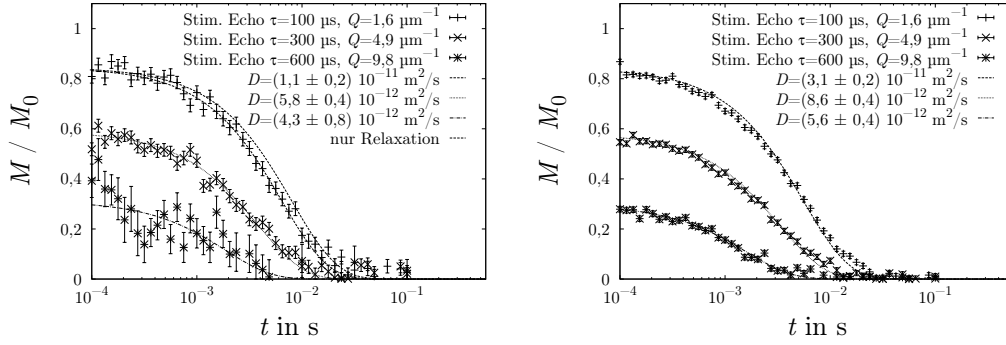


Abbildung 4.9: Zerfälle des Stimulierten Echos in NaBrY bei einer Wasserbeladung mit 4 Molekülen (links) und 18 Molekülen (rechts) bei 245 K im Gradienten bei 61 T/m. Mit einer durchgezogenen Linie ist jeweils die Anpassung an die Messwerte eingezeichnet. Man bemerkt bei kurzen Evolutionszeiten insbesondere in der rechten Abbildung systematische Abweichungen zwischen berechneter Kurve und gemessenen Werten. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis links ist deutlich schlechter. Dort ist außerdem für $\tau = 100 \mu\text{s}$ der alleine durch Relaxation ($T_1 = 8 \text{ ms}$) bedingte Magnetisierungsverlust dünn gestrichelt eingezeichnet.

der Abbildung 4.9 betrachtet werden. Tatsächlich sind die Fehlerbalken – trotz eintausendfacher Akkumulation des Signals im Laufe der Messungen – insbesondere bei der Probe mit geringerem Wassergehalt vergleichsweise groß.⁷ Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten gestaltete sich bei dieser Probe noch aus einem weiteren Grund schwierig: Aus vorausgegangenen umfangreichen Relaxationsmessungen im homogenen Magnetfeld ergab sich für die Probe mit vier Wassermolekülen eine longitudinale Relaxationszeit von nur acht Millisekunden bei 245 K. Das bedeutet aber, dass der Zerfall des Stimulierten Echos insbesondere bei kurzen Evolutionszeiten ganz wesentlich durch die Relaxation und nicht durch die Diffusion bestimmt wird. Die dünn gestrichelte Linie im linken Teil der Abbildung 4.9 verdeutlicht dies. Die gemessenen Magnetisierungsverläufe an der Probe mit 18 Molekülen in der rechten Auftragung zeigen indes ein anderes, bereits bekanntes Phänomen: Hier vermag die Anpassung einmal mehr die Messwerte nicht genau zu reproduzieren. Wie bei den anderen Proben liegt die bei kleinem Q gemessene Magnetisierung bei mittleren Mischzeiten unterhalb und bei größeren Mischzeiten oberhalb der Anpassung.

Betrachtet man die Q -Abhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten in Abbildung 4.10, so lässt sich trotz der experimentellen Schwierigkeiten prinzipiell ein ähnliches Verhalten feststellen wie bei den anderen Proben. Bei beiden Wasserbeladungen wird wenigstens bei tieferen Temperaturen ein Plateau erreicht, das

⁷Das ist am Rande bemerkt ein wichtiges Indiz dafür, dass die verglichenen NaBrY-Proben aus Dortmund trotz ihres höheren Alters – die Herstellung lag jedenfalls vor dem Jahr 2005 – ihren Wassergehalt nicht verändert haben, anders als die in Darmstadt versuchsweise präparierten Proben (Kap. 4.1.2).

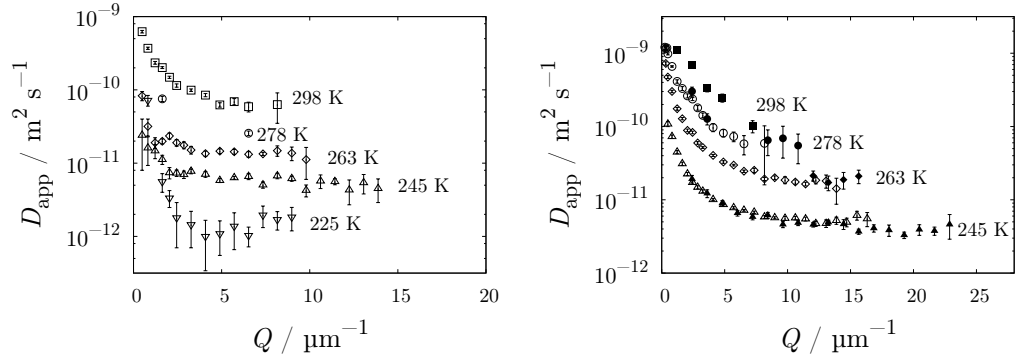


Abbildung 4.10: Scheinbarer Diffusionskoeffizient $D_{\text{app}}(Q)$ von Wasser im Zeolithen NaBrY bei einer Wasserbeladung von 4 Molekülen (links) und 18 Molekülen (rechts). Die Messungen erfolgten im statischen Feldgradienten bei 61 T/m (leere Symbole) und 180 T/m (ausgefüllte Symbole). Gleich geformte Symbole gehören jeweils zu einer Temperatur. Der Übersichtlichkeit wegen sind nicht alle Messwerte eingetragen.

auch hier wieder als Ausweis intrakristalliner Diffusion gelten darf. Der Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten setzt zwischen 5 und $10 \mu\text{m}^{-1}$ ein. Im selben Q -Bereich endet auch in der NaA-Probe das Plateau, wohingegen der scheinbare Diffusionskoeffizient in NaX erst bei deutlich kleinerem Q anstieg. Daraus lässt sich folgern, dass die Kristallitgröße der NaBrY-Zeolithe ähnlich der der NaA-Zeolithe ist. Das ist im Übrigen eine vernünftige Annahme: Denn ähnlich große Kristallite wie in der untersuchten NaX-Probe gibt es für NaY-Zeolithe bis heute nicht (vgl. Kap. 1.2.4).

Wie unterscheiden sich nun die Diffusivitäten je nach Beladung? Zum Vergleich sind in der Abbildung 4.11 die Diffusionskoeffizienten für beide Beladungen bei den extremen Temperaturen 245 K und 298 K gemeinsam wiedergegeben. Während bei der höheren Temperatur in der rechten Auftragung die Diffusion bei größerer Beladung klar schneller ist, lässt sich dieser Unterschied bei der tieferen Temperatur links nicht mehr eindeutig konstatieren. Lässt man die abweichende Q -Abhängigkeit bei der mit vier Molekülen befüllten Probe außer Acht, wofür die geringe Verlässlichkeit der Auswertung unter den genannten speziellen Voraussetzungen spricht, so liegt der intrakristalline Diffusionskoeffizient auf gleichem Niveau. Eine Diskussion der sich daraus ergebenden abweichenden Temperaturabhängigkeit der Diffusion in beiden Proben erfolgt im nächsten Kapitel.

Zuvor sei noch darauf verwiesen, dass die hier experimentell ermittelten Diffusivitäten gut mit den Werten aus einer beladungsabhängigen Molekulardynamiksimulation von Shirono et. al. aus dem Jahr 2005 übereinstimmen [187]: Die Autoren erhielten bei 300 K und einer Beladung von vier Molekülen einen Diffusionskoeffizienten von $4,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Eine Beladung mit 18 Wassermolekülen wurde nicht simuliert. Interpoliert man jedoch die bei Beladungen mit 16 und 20 Molekülen erhaltenen

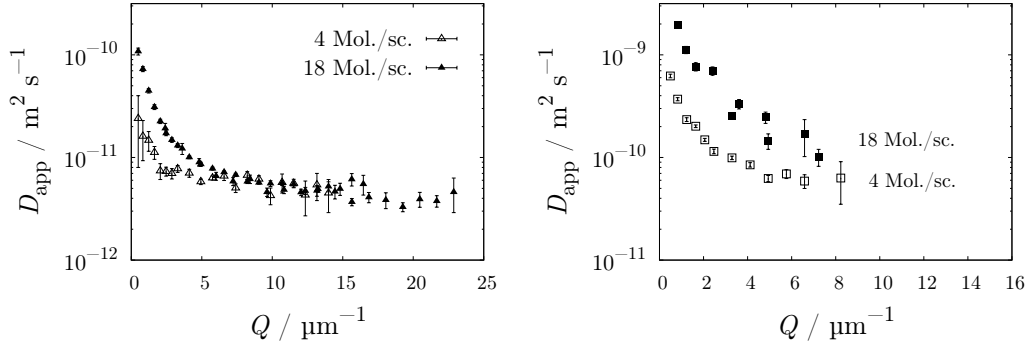


Abbildung 4.11: Hier ist bei jeweils identischer Temperatur von 245 K (links) und 298 K (rechts) der scheinbare Diffusionskoeffizient D_{app} von Wasser in NaBrY aufgetragen. Die ausgefüllten Symbole bezeichnen die Probe mit 18 Molekülen je Achtel Einheitszelle, die leeren Symbole eine Beladung mit 4 Molekülen. Die Diffusionskoeffizienten bei kurzen Evolutionszeiten und entsprechend kleinem Q sind insbesondere bei 245 K wenig verlässlich, vergleiche dazu Abb. 4.9.

Diffusionskoeffizienten linear, so kommt man auf einen Wert von $2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Bei etwa diesem Wert lässt sich auch die intrakristalline Diffusion anhand der Auftragung 4.11 vermuten. Das ist um so bemerkenswerter, weil Shirono et. al. – wie auf Seite 120 ausführlicher dargestellt – für ihre Simulationen ortsfeste Kationen auf den Positionen SII angenommen haben, die ähnlich wie bei den NaBrY-Proben ein Eindringen von Wasser in die kleinen Käfige verhindern.

4.2.5 Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Bewegungsprozesse sind im Allgemeinen temperaturabhängig. Doch wie sieht diese Temperaturabhängigkeit aus? Der Diffusionskoeffizient zeigt über einen gewissen Temperaturbereich häufig ein Arrheniusverhalten:

$$D(t) = D_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (4.3)$$

Für thermisch aktivierte Sprungdiffusion zwischen Gitterplätzen lässt sich dieser Zusammenhang einfach aus dem ersten Fickschen Gesetz (Gleichung 1.2) herleiten [125]. Die Aktivierungsenergie E_A steht dabei für die Höhe der Potentialschwelle, die ein diffundierendes Molekül überwinden muss, um zu einer benachbarten Position zu gelangen. Nun ist die Höhe einer Potentialbarriere nicht notwendigerweise über alle Temperaturen konstant, wie sich auch überhaupt der grundlegende Bewegungsprozess eines Moleküls in einer chemischen Umgebung mit der Temperatur ändern kann. So gesehen besitzt die Funktion 4.3 keine universelle Gültigkeit. Gleichwohl hat es sich eingebürgert, Diffusionskoeffizienten in einer Arrheniusauftragung darzustellen. Dabei wird der Diffusionskoeffizient logarithmisch über der inversen Temperatur

4 Diffusion von Wasser in Zeolithen

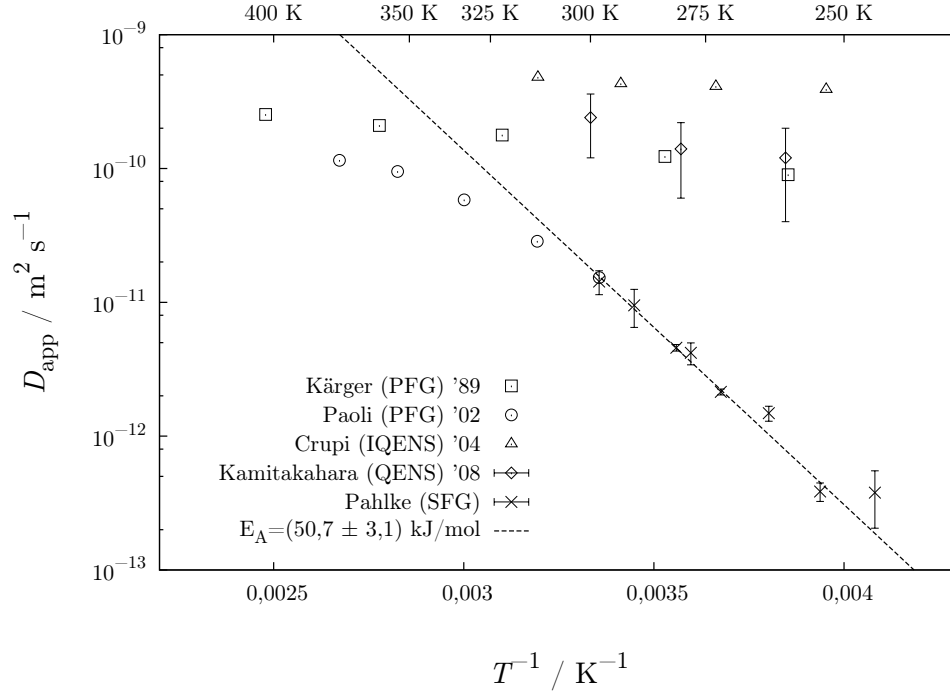


Abbildung 4.12: Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten von Wasser in NaA mit den Ergebnissen von Kärger et. al. (PFG, [107]), Paoli et. al. (PFG, [163]), Crupi et. al. (IQENS, [36]) und Kamitakahara et. al. (QENS, [120])

aufgetragen. Sofern die oben genannte Funktion das Verhalten der diffundierenden Moleküle beschreiben kann, sollten die Messwerte auf einer Geraden mit der Steigung $-E_A/R$ liegen. In der Abbildung 4.12 sind Diffusionskoeffizienten von Wasser im Zeolithen NaA entsprechend dargestellt.

Man erkennt, dass die gemessenen Diffusionskoeffizienten durchaus annähernd auf Geraden liegen – allerdings auf verschiedenen Geraden, je nach Messmethode und Forschergruppe. Insbesondere lässt sich feststellen, dass die Diffusionskoeffizienten aus den frühen PFG-NMR-Messungen ebenso wie die aus den Neutronenstreumessungen bei tiefen Temperaturen wesentlich größer sind als die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werte. Damit geht bei diesen Messungen eine offensichtlich deutlich geringere Aktivierungsenergie einher, als diejenige in Höhe von $(50,7 \pm 3,1) \text{ kJ/mol}$, die man durch Anpassung von Gleichung 4.3 an die hier gemessenen Diffusionskoeffizienten erhält.

Zu vermerken ist allerdings auch, dass die in einer relativ aktuellen Arbeit von Paoli et. al. mittels PFG-NMR bestimmten Diffusionskoeffizienten sehr gut zu höheren Temperaturen hin an unsere Werte anschließen [163]. Offenbar wurde hier der gleiche

Bewegungsprozess untersucht, wobei es mittels der gepulsten Gradienten gelang, bei hohen Temperaturen schnelle Diffusion zu messen, während die langsamere Diffusion bei tiefen Temperaturen nur durch die größeren statischen Feldgradienten zugänglich ist.

Warum aber weichen die Ergebnisse aus der Neutronenstreuung so stark von den Werten aus der Gradienten-NMR ab? Paoli et. al., die in ihrer Studie explizit Neutronenstreuung und Gradienten-NMR verglichen haben, machen es sich einfach und verweisen auf die unterschiedlichen Längenskalen, auf denen die Experimente die Bewegung verfolgen [163]:

»This finding may be easily interpreted as a consequence of the different ranges of observation in the two techniques: In QENS the observed diffusion paths are much smaller than the distances between adjacent internal interfaces so that possible transport resistances associated to them remain unobservable.«

Da die Neutronenstreuungen aus verschiedenen Gruppen übereinstimmend eine deutlich schnellere Bewegung anzeigen, spricht tatsächlich einiges dafür, dass die Bewegung innerhalb der Käfige geringeren Widerständen unterliegt und schneller vor sich geht.⁸ Das Verlassen eines Käfigs und damit die Diffusion auf größeren Längenskalen wäre demnach seltener, weil mit der Überwindung einer zusätzlichen Potentialbarriere verbunden. Das würde dann auch die größere Aktivierungsenergie erklären.

Ungeklärt bleibt dagegen weiterhin, weshalb auch die Ergebnisse der früheren PFG-NMR-Messungen von Jörg Kärger so deutlich über den neueren Werten von Paoli et. al. liegen. Die Autoren verlieren darüber kein Wort, obwohl sie sich an anderer Stelle auf diese Vorgängerarbeit aus der gleichen Gruppe beziehen.⁹

Grundsätzlich können kleinere Diffusionskoeffizienten als zuverlässiger gelten als größere, die im selben System gemessen wurden. Das gilt deshalb, weil andere mögliche Einflüsse wie Relaxation praktisch immer zu einer zusätzlichen Reduktion der gemessenen Magnetisierung führen und damit möglicherweise zu Unrecht als Folge der Diffusion gewertet werden, die dadurch überschätzt wird. Weiterhin können die in dieser Arbeit präsentierten Diffusivitäten für sich in Anspruch nehmen, auf einer klar definierten Längenskala gemessen worden zu sein, während bei der gepulsten Gradienten-NMR häufig – und so auch in der fraglichen Arbeit von Kärger aus dem Jahr 1989 – die Größe der Gradienten während einer Messung variiert wird. Weil aber damit während der laufenden Messung der generalisierte Streuvektor Q

⁸Paoli et. al. haben selbst auch vergleichende Messungen mittels Neutronenstreuung durchgeführt. Da sie jedoch nicht bei vollständiger Wasserbefüllung, wie die anderen hier besprochenen Messungen, beziehungsweise in NaCaA-Zeolithen stattfanden, sind die Ergebnisse in der Abbildung 4.12 nicht wiedergegeben. Dagegen stimmen die durch PFG-NMR untersuchten Proben hinsichtlich Kristallitgröße und Polydispersität sehr gut mit unserer NaA-Probe überein [163].

⁹Zur ausführlicheren Auseinandersetzung mit dieser Arbeit siehe Kapitel 3.3.5 auf Seite 142.

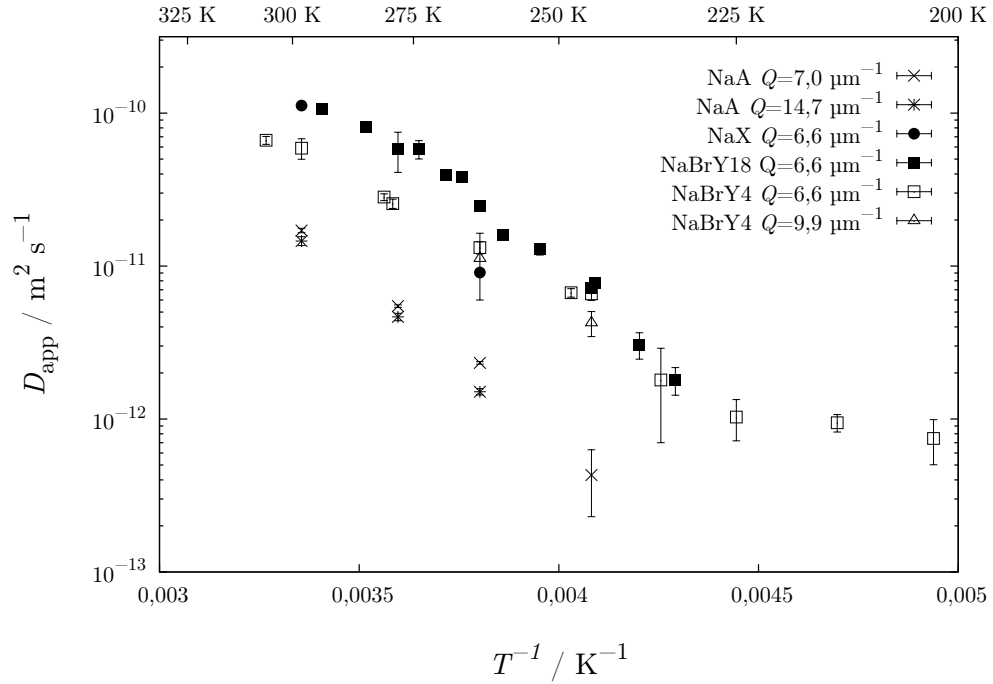


Abbildung 4.13: Die Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} von Wasser in den Systemen NaA, NaX und NaBrY. Der generalisierte Streuvektor Q wurde während einer Messung bei dem angegebenen Wert konstant gehalten und möglichst groß gewählt, um nur die intrakristalline Diffusion abzubilden.

und somit die Längenskala des Experiments verändert wird, fließen prinzipiell auch Einflüsse sehr langreichweitiger, nicht mehr freier und intrakristalliner Diffusion in das Ergebnis ein. Dass solche Einflüsse zu einer Erhöhung der scheinbaren Diffusivität führen, zeigen die in den vergangenen Abschnitten vorgestellten Q -abhängigen Diffusionskoeffizienten.

In der Abbildung 4.13 sind die Diffusionskoeffizienten in den Systemen NaA, NaX und NaBrY vergleichend über der inversen Temperatur aufgetragen. Dabei wurde darauf geachtet, möglichst nur Werte für intrakristalline Diffusion zu berücksichtigen. Deshalb sind in der Auftragung die generalisierten Streuvektoren Q mit angegeben. Aus den Auftragungen im vorigen Abschnitt lässt sich beispielsweise bezüglich der Messung an NaA bei $Q = 14,7 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ entnehmen, dass der zugehörige Messwert eindeutig intrakristalline Diffusion angibt. Das gilt auch für die bei $Q = 6,6 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ an NaX gemessenen Werte. Weil aber nicht für alle Temperaturen bei so großen Streuvektoren verlässliche Diffusionskoeffizienten gemessen werden konnten, sind in die Auftragung auch Diffusionskoeffizienten aufgenommen, die am Ende des

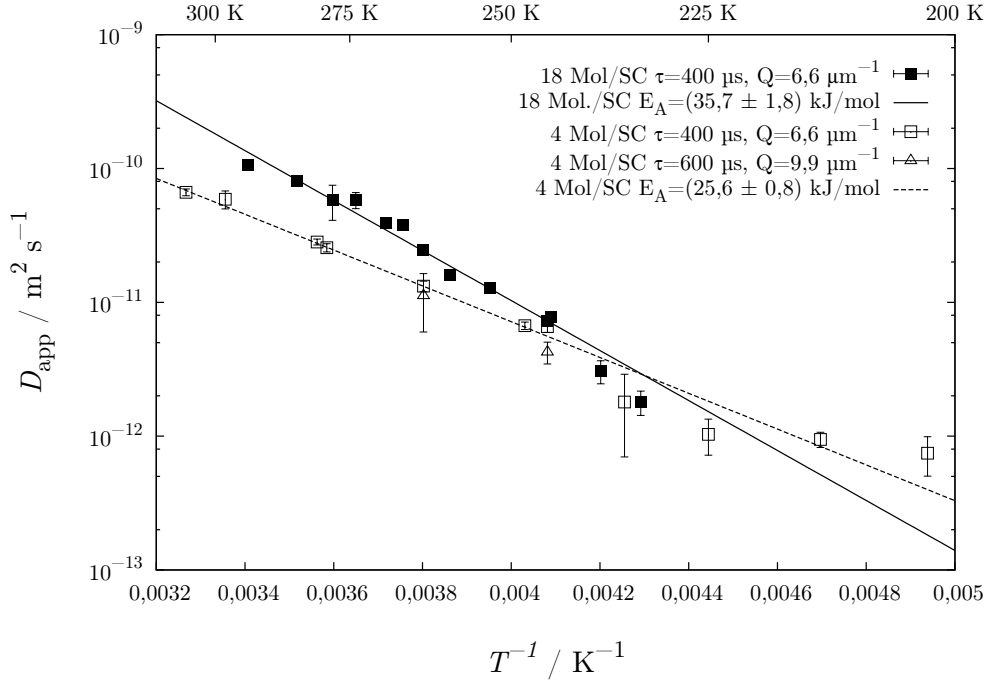


Abbildung 4.14: Die Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} von Wasser im System NaBrY bei unterschiedlicher Beladung. Die beiden Geraden sind an die Messwerte angepasste Arrheniusfunktionen.

Plateaus bei kleinem Q bestimmt wurden. Sie liegen geringfügig über den anderen Werten, zeigen aber, wie aus der Abbildung hervorgeht, prinzipiell das gleiche temperaturabhängige Verhalten.

Überhaupt zeigt die Abbildung 4.13, dass der temperaturabhängige Verlauf für alle untersuchten Proben im Bereich zwischen 240 und 300 K zumindest ähnlich ist. In der NaA-Probe ist die Diffusivität bei den betrachteten Temperaturen stets etwa um eine Größenordnung geringer als in den anderen Systemen. Das erklärt sich leicht aufgrund der anderen Kristallstruktur mit den kleineren Käfigen und insbesondere den kleineren Fenstern zwischen diesen Käfigen. Erstaunlich ist hingegen die große Differenz zwischen den bei 263 K und 298 K in NaX gemessenen Diffusionskoeffizienten: Sie beträgt mehr als eine Größenordnung. Daraus berechnet sich eine Aktivierungsenergie von 76 kJ/mol. Erwartbar ist dagegen der Sachverhalt, dass die Diffusion in NaX wegen des größeren Kationengehalts langsamer ist als bei gleicher Temperatur in NaY. Das scheint hier nur auf die Messung bei 263 K zuzutreffen, wobei ein Vergleich angesichts unterschiedlicher Wasserbeladungen und blockierter Käfige in NaY kaum sinnvoll ist.

Für einen direkten Vergleich eignen sich dagegen die Messungen am identischen System NaBrY bei unterschiedlichem Wassergehalt. Dazu dient die Abbildung 4.14. Die dort wiedergegebenen temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten der Proben mit Beladungen von vier und achtzehn Wassermolekülen wurden jeweils durch eine Arrheniusfunktion angepasst. Daraus ergeben sich Aktivierungsenergien von $(35,7 \pm 1,8)$ kJ/mol für die stärker beladene und $(25,6 \pm 0,8)$ kJ/mol für die geringer beladene Probe. Gleichzeitig ist die Diffusion in der Probe NaBrY18 oberhalb von etwa 240 K schneller als in der anderen Probe. In der Literatur wird angenommen, dass sich die Wassermoleküle bei höherer Beladung in ihrer Bewegung sterisch behindern, womit eine verringerte Diffusivität einherginge [187]. Dieser Effekt tritt bei den hier untersuchten Beladungen offenbar noch nicht auf. Stattdessen ist die Diffusion hier bei größeren Beladungen schneller. Weshalb in diesem System außerdem die Aktivierungsenergie größer ist, wird vor dem Hintergrund der Deuteronen-NMR-Messungen im Kapitel 5.4 erörtert werden.

Fragen hinsichtlich einer Interpretation wirft weiterhin der temperaturabhängige Verlauf der Probe mit vier Molekülen bei Temperaturen unterhalb von 225 K auf. Hier könnte man anhand der Auftragung ein Abknicken der Diffusivität vermuten. Welche möglichen Interpretation damit verbunden wären, wird ebenfalls im Kapitel 5.4 und hier genauer auf Seite 281 diskutiert. Lässt man indes die betreffenden Messungen bei 202 und 212 K für eine Anpassung außer Acht, so ergibt sich eine praktisch unveränderte Aktivierungsenergie von $(26,1 \pm 0,9)$ kJ/mol. Die Anpassung wird also durch ein Ignorieren der Messwerte nicht besser, sondern sogar unwesentlich schlechter. Und bei genauerer Betrachtung vermag dann auch die ursprüngliche Anpassung den Verlauf der Diffusivität durchaus befriedigend wiederzugeben.

In der Abbildung 4.15 werden in einer letzten temperaturabhängigen Auftragung die Diffusionskoeffizienten in den Proben mit Faujasitstruktur mit Werten aus der Literatur verglichen. Man erkennt, dass sich der bei 298 K gemessene Diffusionskoeffizient von Wasser in NaX sehr gut in die Reihe der von Jörg Kärger 1971 gemessenen Werte einfügt. Dagegen weicht der bei 263 K bestimmte Diffusionskoeffizient deutlich von Kärgers Werten ab. Hier ist an eine Erklärung zu denken, wie sie bereits im Hinblick auf die Diskrepanzen bei den Messungen an NaA ins Spiel gebracht wurde: Die Methode der gepulsten Feldgradienten scheint ein grundsätzliches Problem beim Messen kleiner Diffusionskoeffizienten zu besitzen. Das geht auch aus den Fehlerbalken hervor, die Kärger in seiner Arbeit leider nur für einige ausgewählte Messwerte angibt, die aber zu tiefen Temperaturen deutlich ansteigen und nicht zu vernachlässigen sind [102].

In einer neueren Arbeit aus dem Jahr 1996 von Bourdin et. al. werden übrigens Kärgers Messungen von 1971 noch einmal neu analysiert und mit den Ergebnissen mittels der Thermischen Frequenzantwort-Methode (TFR) verglichen. Obwohl die Diffusionskoeffizienten durchweg um etwa den Faktor zwei voneinander abweichen – die TFR liefert noch größere Werte – und auch die Aktivierungsenergien in Höhe von (19 ± 2) kJ/mol (PFG) beziehungsweise (35 ± 11) kJ/mol (TFR) längst nicht

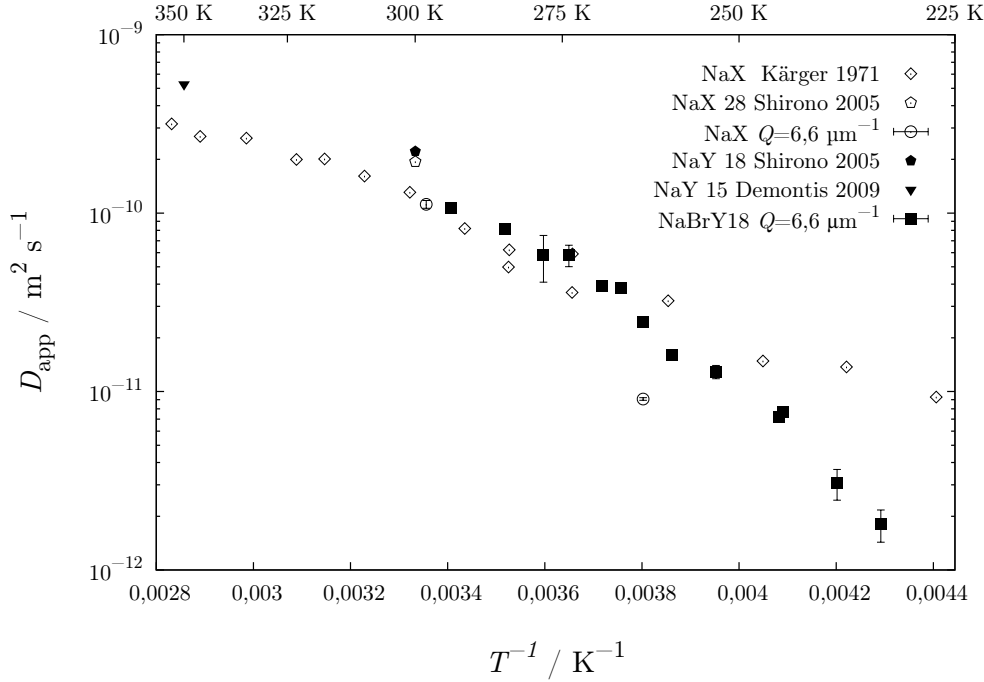


Abbildung 4.15: Die Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} von Wasser in den Proben NaX und NaBrY18, verglichen mit Werten aus der Literatur von Kärger (1971, PFG, Füllgrad $\theta = 90\%$, [102]), Shirono et. al. (2005, MD, 18 bzw. 28 Moleküle je $1/8$ u.c., [187]) und Demontis et. al. (2009, QENS, 15 Moleküle je $1/8$ u.c., [42]). Messungen an NaX-Zeolithen sind durch leere Symbole, Messungen an NaY-Zeolithen durch ausgefüllte Symbole dargestellt.

übereinstimmen, zweifeln die Autoren nicht an der Zuverlässigkeit der gepulsten Gradienten-NMR [25].

Hinsichtlich der Probe NaBrY18 erkennt man an der Auftragung, dass sich der von Shirono et. al. aus einer Molekulardynamiksimulation gewonnene Diffusionskoeffizient bei 300 K recht gut an die hier präsentierten Messwerte anschließt [187]. Für den Bereich zwischen 300 und 350 K liegen leider keine passenden Vergleichsmessungen vor. Der von Demontis et. al. durch QENS erhaltene Wert bei 350 K liegt vergleichsweise tief, wenn man die Reihe der an NaBrY18 gemessenen Diffusionskoeffizienten zu höheren Temperaturen extrapoliert [42]. Möglicherweise verringert sich die Aktivierungsenergie bei höheren Temperaturen tatsächlich. Denn gerade Demontis et. al. geben in derselben Arbeit auf Grundlage einer Molekulardynamiksimulation für eine mit 18,75 Wassermolekülen pro Achtel Elementarzelle beladene Probe eine Aktivierungsenergie von nur $(15,3 \pm 0,4)$ kJ/mol an. Das liegt deutlich unterhalb des in der vorliegenden Arbeit ermittelten Wertes bei tieferen Temperaturen für

NaBrY18 von $(35,7 \pm 1,8)$ kJ/mol.

Ganz anders bei kleineren Beladungen: Für fünf Wassermoleküle in einem Superkäfig nennen Demontis et. al. ebenfalls auf Grundlage einer Simulation eine Aktivierungsenergie von $(25,6 \pm 2)$ kJ/mol. Das entspricht diesmal exakt dem Wert von $(25,6 \pm 0,8)$ kJ/mol, der sich aus der Anpassung der Arrheniusfunktion an die Diffusionskoeffizienten in NaBrY4 ergibt. Eine Veränderung der Aktivierungsenergie mit der Temperatur träfe demnach nur die hohen Beladungen.

4.3 PFG-Diffusionsmessungen

4.3.1 Experimenteller Aufbau und 13-Intervall-Pulsfolge

Gepulste Feldgradienten stehen noch nicht sehr lange in Darmstadt zur Verfügung. Der zugehörige Aufbau wurde im Zuge der Besetzung einer Juniorprofessur erworben und wenig später im Jahr 2006 durch Markus Rosenstihl im Rahmen seiner Diplomarbeit eingerichtet und getestet [178]. Markus Rosenstihl hat damals bereits erste Messungen an NaX-Zeolithen vorgenommen, ohne dass die Ergebnisse restlos befriedigen konnten. Diese Messungen wurden in enger Zusammenarbeit mit ihm nach einigen methodischen Verbesserungen Mitte 2009 wiederholt und fortgeführt.

Der Aufbau besteht aus wassergekühlten Gradientenspulen im homogenen Feld eines 7 T-Magneten. Durch die Verwendung zusätzlich integrierter Abstimmungsspulen (»Shimspulen«) lässt sich dessen Feld bis auf eine Linienbreite von 100 Hz bei einer Larmorfrequenz von 300 MHz stabilisieren, obwohl die Probenspule durch den Einbau der Gradientenspulen außerhalb des durch die Shimspulen optimierten Bereichs positioniert ist [178].

Die Ansteuerung der Gradientenspulen erfolgt durch einen Digital-Analog-Wandler *Tecmag DAC20* mit einer Auflösung von 20 bit. Die damit erzeugten Gradientenpulse werden mittels eines Leistungsverstärkers (*Copley Controls 266*) in Ströme mit bis zu 280 A umgewandelt. Dadurch lassen sich gemäß des in der Spezifikation der Spulen beschriebenen Zusammenhangs $g = I \cdot 0,0712 \text{ T}/(\text{A m})$ gepulste Gradienten von bis zu 20 T/m erzeugen. Die Dauer der Gradientenpulse ist dabei auf 5 ms gemittelt über eine Sekunde beschränkt.

Der übrige Aufbau entspricht den bisher vorgestellten Spektrometern. Zur Verstärkung der RF-Pulse dient ein Verstärker der Firma *Dressler* mit einer Leistung von 700 Watt und einem Frequenzbereich bis 305 MHz. Der Probenkopf einschließlich der Temperierung durch verdampften Stickstoff wurde von Markus Rosenstihl selbst gebaut. Dabei hat er sich bemüht, durch eine geschlitzte Ausführung der RF-Abschirmung aus Aluminium einem typischen Problem gepulster Gradientenspektrometer zu begegnen: Ändert sich der magnetische Fluss durch einen geschlossenen Leiter, wird darin eine Spannung induziert, die einen Strom bewirkt. Diese Wirbelströme haben ihrerseits Magnetfelder zur Folge, die eine Messung stören können. Ein weiterer störender Einfluss kann aus der Probe selbst entstehen, sobald diese einem

Magnetfeld ausgesetzt ist: Durch unterschiedliche magnetische Suszeptibilitäten innerhalb einer heterogen zusammengesetzten Probe, wozu Zeolithe als poröse Materialien zu zählen sind, entstehen während der Messung interne Gradienten, die dem von außen angelegten Gradienten überlagert sind und so das Ergebnis verfälschen können.

Zur Lösung des letztgenannten Problems werden unter anderem Pulsfolgen vorgeschlagen, die alternierend gegensätzlich orientierte Gradientenpulse enthalten [34]. Inwiefern solche Pulsfolgen unter bestimmten Bedingungen den Einfluss konstanter Hintergrundgradienten auslöschen können, erläutert Petrik Galvosas ausführlich in seiner Leipziger Doktorarbeit, die sich mit der Optimierung der Methode der gepulsten Feldgradienten befasst [69].¹⁰

In den Darmstädter Messungen kam eine ursprünglich von Cotts et. al. vorgeschlagene 13-Intervall-Pulsfolge zum Einsatz, durch die interne Gradienten auch dann in ihrer Wirkung ausgeschaltet werden, wenn die Gradientenpulse nicht exakt mittig zwischen den benachbarten Hochfrequenzpulsen positioniert sind. Verglichen mit anderen möglichen Pulsfolgen ist die 13-Intervall-Pulsfolge gar nicht so umfangreich. Gleichwohl vergeht bei dieser Pulsfolge zwischen erstem Puls und Echo neben der Mischzeit t_m eine Zeitspanne von 4τ , während der transversale Relaxation das Echo-signal reduziert. Abweichend von den Vorschlägen Cotts' und Galvosas' hat Markus Rosenstihl als Konsequenz aus den Erfahrungen in seiner Diplomarbeit jedoch nicht rechteckig geformte, sondern \sin^2 -förmige Gradientenpulse verwendet. Der Sinn dieser Modifikation liegt auf der Hand: Durch die geringere zeitliche Änderung des Gradientenfeldes und insbesondere durch die Vermeidung von Unstetigkeiten sollen Wirbelströme weiter reduziert werden. Die Abbildung 4.16 zeigt die so modifizierte 13-Intervall-Pulsfolge.

Aus dem Einsatz \sin^2 -förmiger Pulse ergibt sich jedoch eine neue Herausforderung. Es gilt die zu erwartende Echoabschwächung infolge dieser Pulsfolge zu bestimmen. Ausgehend von der Bloch-Torrey-Gleichung 2.26 lässt sich zeigen, dass im allgemeinen Fall für die Magnetisierung unter dem Einfluss von Diffusion in zeitlich veränderlichen Gradienten gilt [69]:

$$M(t) = M_0 e^{-\gamma^2 b D} \quad \text{mit} \quad b = \int_0^t \left[\int_0^{t'} g_{\text{eff}}(t'') dt'' \right]^2 dt' \quad (4.4)$$

Dabei ist für g_{eff} der effektive Gradient einzusetzen, der berücksichtigt, dass ein

¹⁰Petrik Galvosas diskutiert ausgehend vom Konzept der effektiven Gradienten, worunter die Umkehrung der Wirkung eines Gradientenpulses durch einen 180° -Puls verstanden wird, äußerst penibel verschiedene in der Literatur vorgeschlagenen Pulsfolgen und schlägt aufbauend auf der 13-Intervall-Pulsfolge von Cotts et. al. [34] selbst eine verfeinerte Pulsfolge vor, die er experimentell in einem ebenfalls verbesserten Spektrometer testet. Hier ist nicht der Raum, um diese wirklich sehr schönen Ausführungen auch nur in Auszügen wiederzugeben. Hinsichtlich der angesprochenen Auslöschung des Einflusses der internen oder Hintergrundgradienten, sei explizit auf die Abbildung 3.3 auf Seite 24 von Galvosas' Arbeit verwiesen [69].

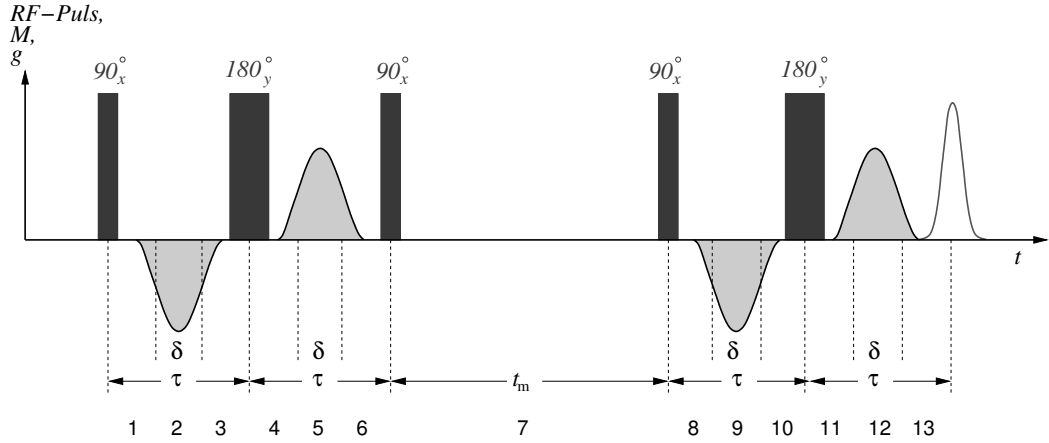


Abbildung 4.16: 13-Intervall-Pulsfolge, ursprünglich vorgeschlagen von Cotts et. al. zur Auslöschung des Einflusses interner oder anderer konstanter Hintergrundgradienten [34]. Sie ist hier in der modifizierten Variante mit \sin^2 -förmigen Gradientenpulsen wiedergegeben. Der Name der Pulsfolge ergibt sich aus den insgesamt 13 in der Abbildung angegebenen Intervallen zwischen erstem Puls und Echo. Die Zeit zwischen den zentralen 90° -Pulsen ist hier als Mischzeit t_m bezeichnet. Cotts et. al. benennen sie in der Tradition der PFG-NMR mit der Abkürzung Δ , die dort üblicherweise die Zeitspanne zwischen den zwei Gradientenpulsen beim Stimulierten Echo bezeichnet. Dagegen steht δ für die Pulslänge, die in den vorgestellten Versuchen 0,5 ms oder 1,5 ms betrug.

180° -Puls – oder zwei aufeinander folgende, identische 90° -Pulse – die Wirkung eines Gradienten umkehrt und so überhaupt erst das Entstehen eines Echos ermöglicht. Konkret bedeutet dies, dass für die verwendete Pulsfolge der Gradientenpuls zweimal in Folge als positiv und zweimal als negativ eingesetzt werden muss. Da sich der Gradient g_{eff} mit der Zeit ändert, ist eine Lösung des Integrals nicht einfach. Cotts und Galvasas geben die folgende Lösung für die 13-Intervall-Pulsfolge mit rechteckigen Pulsen an [34, 69]:

$$b = \delta^2 g^2 \left(4 t_m + 6 \tau - \frac{2}{3} \delta \right) \quad (4.5)$$

Aber wie erhält man eine Lösung für \sin^2 -förmige Pulse? Da eine analytische Lösung von Hand nicht realistisch erschien, wurde das freie Computer-Algebra-Programms *maxima* verwendet.¹¹ Es liefert für den Faktor b im Exponenten des Terms für die Echoabschwächung bei \sin^2 -förmigen Gradientenpulsen und einer 13-Intervall-Pulsfolge den folgenden Wert :

$$b = \delta^2 g^2 \left(t_m + \frac{3}{2} \tau - \frac{1}{6} \delta + \frac{5}{8\pi^2} \delta \right) \quad (4.6)$$

¹¹<http://maxima.sourceforge.net/> (Stand: 5. 2. 2012).

4.3.2 Wasser in NaX

Vor Beginn der eigentlichen Diffusionsmessung mit gepulsten Feldgradienten war es notwendig, die Relaxationszeiten bei der Frequenz von 300 MHz neu zu bestimmen. Das geschah im selben Spektrometer bei ausgeschalteten Gradienten mittels einer *Saturation Recovery*- beziehungsweise einer Hahnechopulsfolge. Bei 263 K ergab sich für die longitudinale Relaxationszeit $T_1 = (0,1326 \pm 0,0026)$ s und für die transversale Relaxationszeit $T_2 = (0,0073 \pm 0,0001)$ s. Während letzterer Wert in etwa dem bei 100 MHz entspricht, ist T_1 im größeren Feld mehr als dreimal so lang als bei 100 MHz. Die vergleichsweise lange T_1 -Zeit ermöglicht auf der einen Seite die Einstellung längerer Mischzeiten, ohne dass das Signal durch die Relaxation zu stark reduziert würde, auf der anderen Seite verhindert sie gleich schnelle Wiederholraten des Experiments wie im Gradientenspektrometer, da vor einer erneuten Messung jeweils die annähernd vollständige Relaxation der Spins abgewartet werden muss. Konkret wurde als Wartezeit zwischen den Experimenten $4T_1 = 0,53$ s eingestellt. Weiterhin wurde zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ein 64facher Phasenzyklus verwendet, wie er von Vasenkov et. al. beschrieben wird [210]. Dieser Phasenzyklus wurde zweimal durchlaufen, so dass sich für jeden Messwert eine 128fache Akkumulation ergibt. Gemessen wurde stets bei konstantem maximalen Gradienten, fester Evolutionszeit und Pulsdauer in Abhängigkeit von der Mischzeit t_m . Nur so ist eine Messung bei konstantem generalisierten Streuvektor Q gewährleistet.

Repräsentative Echoabfallkurven sind in den Abbildung 4.17 und 4.18 wiedergegeben. Die Auftragung erfolgt wie bei PFG-NMR-Messungen üblich in der Form $\ln(M/M_0)$ über $\gamma^2 b$, so dass sich der Diffusionskoeffizient direkt aus der Steigung der Abfallkurven ergibt. Das wird dadurch erleichtert, dass sich der Einfluss der Relaxation auf die Messungen einfach ausblenden lässt, indem eine Messung ohne Feldgradienten aber bei ansonsten unveränderten Parametern vorgenommen wird. Daraus ergibt sich der durch Relaxation bedingte Anteil der Echoabschwächung, um den die Messwerte durch Division korrigiert werden können. Bei der SFG-NMR lässt sich der Gradient weder abschalten, noch während einer Messung variieren, das macht eine vergleichbare Auswertung nicht unmöglich, aber etwas umständlicher.

Ein ganz grundlegendes Problem bei der Verwendung gepulster Gradienten besteht darin, dass die Evolutionszeit τ hinreichend groß gewählt werden muss, um möglichst lange Gradientenpulse zu ermöglichen. Eine lange Dauer δ der Gradientenpulse ist notwendig, um bei großem $Q = \gamma g \delta$ intrakristalline Diffusion messen zu können. Nun verringert sich während der Evolutionszeit τ das Signal aber aufgrund der transversalen Relaxation. Im Fall der 13-Intervall-Pulsfolge tritt das Problem verschärft auf, da die Spins während einer Zeitdauer von insgesamt 4τ der transversalen Relaxation unterliegen. Ein vergleichsweise kurzes T_2 wie bei der untersuchten Probe erschwert somit die Messungen. Die Wahl einer Evolutionszeit von 3 ms bei den vorliegenden Messungen bedeutet konkret eine Reduktion des Signals auf unter

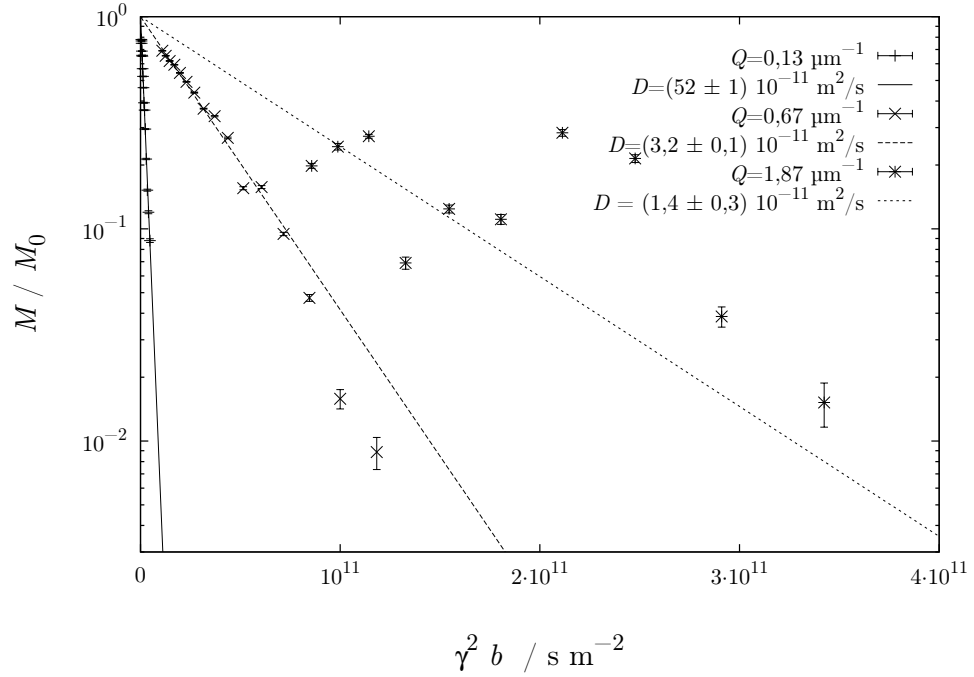


Abbildung 4.17: Diffusionsbedingter Zerfall der Magnetisierung in NaX bei 263 K, aufgetragen über $\gamma^2 b$ bei verschiedenen Werten von $Q = \gamma g \delta$. Die Magnetfeldgradienten betrugen ein, fünf und 14 T/m, die Dauer der Gradientenpulse $\delta=0,5$ ms und die Evolutionszeit $\tau=3$ ms. Es wurde eine 13-Intervall-Pulsfolge mit \sin^2 -förmigen Gradientenpulsen verwendet. Messungen mit großem Q sind zunehmend schwer auszuwerten.

20 % alleine aufgrund der transversalen Relaxation. Dagegen ist die Limitierung der Messungen durch longitudinale Relaxation hier ohne Belang.

Die in den Abbildungen 4.17 und 4.18 wiedergegebenen Magnetisierungsverläufe illustrieren die Schwierigkeiten bei den Messungen am PFG-NMR-Spektrometer: Bei nicht zu großen Gradienten und dementsprechend kleinem Q wird der Magnetisierungsabfall in dieser Auftragung eindeutig durch eine Gerade beschrieben, aus deren Steigung sich ein Diffusionskoeffizient bestimmen lässt. Jedoch unterscheiden sich die Steigungen der Geraden je nach Q . Die gemessene Diffusion ist also nicht konstant und der erhaltene Diffusionskoeffizient somit nur ein scheinbarer. Versucht man durch die Wahl eines größeren maximalen Gradienten den generalisierten Streuvektor Q soweit zu erhöhen, dass Q -unabhängige und somit intrakristalline Diffusion gemessen wird, beginnen die Messwerte ab einem Gradienten von etwa 10 T/m stark zu streuen, oberhalb von 15 T/m wird eine Auswertung gänzlich unmöglich.

Verlängert man alternativ die Dauer der Gradientenpulse von 0,5 auf 1,5 ms,

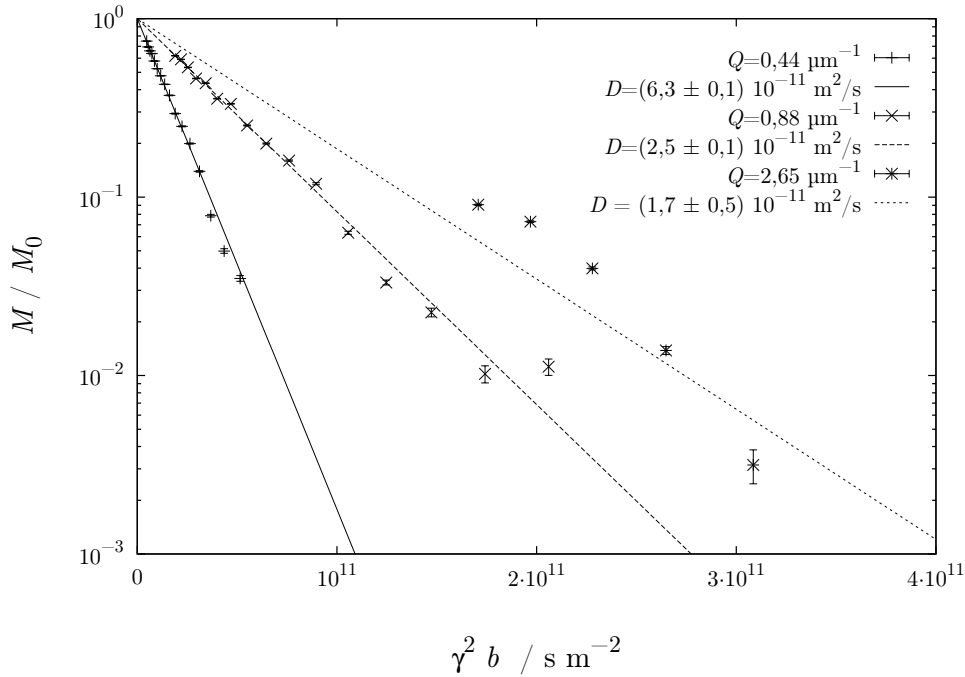


Abbildung 4.18: Bei diesen Messungen wurde im Vergleich zur Abbildung 4.17 eine dreimal so lange Gradientenpulsdauer $\delta = 1,5$ ms gewählt. Die maximalen Gradienten betrugen 1,1 T/m, 2,2 T/m und 6,6 T/m. Alle anderen Parameter wie Temperatur und Evolutionszeit blieben unverändert. Bei genauerer Betrachtung der beiden Messreihen bei kleineren Gradienten scheint es hier ähnlich systematische Abweichungen zwischen Messwerten und Anpassung zu geben, wie sie bei kleinem Q auch im statischen Feldgradienten festgestellt wurden.

so lässt sich Q zwar anfangs erfolgreich erhöhen, wie Abbildung 4.18 zeigt. Aber auch in diesem Fall tritt bei Gradienten oberhalb von 7 T/m der Effekt ein, dass die Messwerte für die Magnetisierung so stark streuen und letztlich sogar negativ werden, dass sich kein Diffusionskoeffizient mehr bestimmen lässt. Dafür ist zu einem Teil die fortgeschrittene Relaxation verantwortlich, aber es scheint, als seien bei großen Gradienten weiterhin Wirbelströme ein Problem. Selbstkritisch muss mit Blick auf die Abbildungen 4.17 und 4.18 angemerkt werden, dass bei größeren Gradienten möglicherweise ein veränderter Variationsbereich für die Mischzeit t_m hin zu kürzeren Zeiten hilfreich gewesen wäre. Doch dies ist nicht das wesentliche Problem der Messungen, da trotz größerer Werte von $\gamma^2 b$ noch immer eigentlich ein ausreichendes Signal für eine Auswertung vorhanden sein sollte, wie ein Vergleich mit den Abfallkurven bei kleineren Gradienten beweist. Die unregelmäßige Streuung der Messwerte spricht jedenfalls für den störenden Einfluss von Wirbelströmen.

4.4 Vergleich zwischen statischer und gepulster Feldgradienten-NMR

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Magnetisierungskurven haben gezeigt, dass die sich ergebenden Diffusionskoeffizienten über weite Teile des Messbereichs der gepulsten Gradienten-NMR nicht konstant sind, wie das für freie, intrakristalline Diffusion zu erwarten wäre. Ist die Methode überhaupt geeignet, um zweifelsfrei intrakristalline Diffusion zu messen? Die Auftragung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten über dem generalisierten Streuvektor Q in Abbildung 4.19 vermag einen ersten Eindruck zu vermitteln.

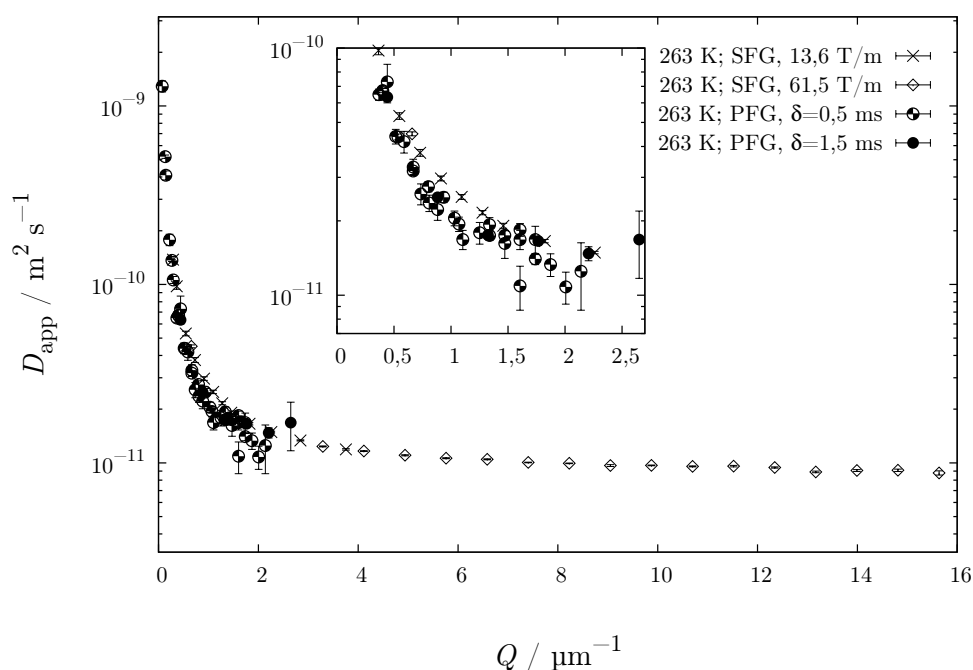


Abbildung 4.19: Scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{app} von Wasser in NaX bei 263 K, gemessen mittels statischer und gepulster Feldgradienten und aufgetragen über dem generalisierten Streuvektor Q . Die SFG-Messungen fanden im Streufeld eines homogenen Magneten bei einem Gradienten von 13,6 T/m (Kreuze) und im Gradientenspektrometer bei 61,5 T/m (Rauten) statt. Bei den PFG-Messungen betrug die Pulsdauer 0,5 ms (halbausgefüllte Kreise) und 1,5 ms (ausgefüllte Kreise).

Die Auftragung bezieht sich auf die Messungen an NaX-Zeolithen mit großen Kristalliten (Durchmesser 30-35 μm) bei 263 K und enthält zum Vergleich auch die mittels statischer Gradienten ermittelten Diffusionskoeffizienten. Der Befund

ist auf den ersten Blick erfreulich: Beide Messmethoden ergeben bei gleichem Q denselben Diffusionskoeffizienten! Der gleiche Q -abhängige Verlauf stützt noch einmal die Interpretation der Messungen als generalisierte Streuexperimente. Nach dieser Interpretation ist der Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei kleinem Q als Einfluss der begrenzten Kristallitgröße, das Plateau bei großem Q hingegen als Ausweis intrakristalliner Diffusion zu deuten.

Die vergleichende Auftragung lässt weiter erkennen, dass die am Darmstädter PFG-Spektrometer erhaltenen scheinbaren Diffusionskoeffizienten nur bis zum ungefähren Beginn des Plateaus reichen. Aufgrund der im vorherigen Abschnitt dargestellten experimentellen Schwierigkeiten bei großen Gradienten oder langen Pulsen lassen sich für Streuvektoren größer als etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ keine zuverlässigen Diffusionskoeffizienten mehr gewinnen. Dagegen reicht der Messbereich der statischen Feldgradienten zu mehr als zehnmal größerem Q , sofern man am größten Gradienten messen würde. Aber bei der vorliegenden Probe bedarf es nicht einmal eines besonderen Gradientenspektrometers: Wie die Auftragung auch zeigt, genügt selbst die Messung im Streufeld eines einfachen 100 MHz-Magneten, um zu größeren Streuvektoren zu gelangen und intrakristalline Diffusion zu messen.

Es sei nochmals betont, dass die hier verglichenen Messungen an der Probe mit ungewöhnlich großen Kristalliten stattfanden. Die in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.4 vorgestellten Untersuchungen an den Proben NaA und NaBrY haben ergeben, dass dort aufgrund der kleineren Kristallite überhaupt erst bei Streuvektoren oberhalb von etwa $5\text{ bis }10\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ intrakristalline Diffusion gemessen wird.

Wie erklären sich die Einschränkungen bei der PFG- gegenüber der SFG-NMR? Eine Antwort ist auf den ersten Blick einfach und ergibt sich aus der jeweiligen Formel für den generalisierten Streuvektor:

$$Q_{\text{SFG}} = \gamma g \tau \quad Q_{\text{PFG}} = \gamma g \delta \quad (4.7)$$

Nicht nur sind die statischen Feldgradienten in der Regel größer als die maximalen gepulsten Feldgradienten, vielmehr ist auch die Pulsdauer δ notwendigerweise kürzer als die Evolutionszeit τ . Demnach wäre Q_{PFG} im Extremfall immer kleiner als Q_{SFG} . Aber stimmt das? Bietet die PFG-NMR nicht beispielsweise ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das es erlaubt, hin zu längeren Zeiten zu messen?

Um dieser Frage nachzugehen, sollen die Arbeitsbereiche der beiden Methoden noch genauer betrachtet und verglichen werden. Die Basis dafür bilden eigene Erfahrungen mit beiden Messmethoden. Da jedoch diese Erfahrungen auf dem Gebiet der gepulsten Feldgradienten innerhalb der Arbeitsgruppe noch nicht sehr weitreichend sind, wurden zusätzlich Beschreibungen über den Aufbau und den Betrieb des Spektrometers FEGRIS 400 NT in Leipzig herangezogen. Die Leipziger Arbeitsgruppe um Jörg Kärger hat, wie bereits betont, seit den 1970er Jahren intensive Erfahrungen auf dem Gebiet der Diffusionsmessungen mittels gepulster Feldgradienten gesammelt [10, 51, 75, 101–104, 107–110]. Der letzte Ausbau des Spektrometers, bei

dem unter anderem die Stromversorgung der Gradientenspulen von selbstgebauten Kondensatorbänken auf zwei gekoppelte kommerzielle Gradientenverstärker umgebaut wurde, wird durch Petrik Galvosas in seiner Doktorarbeit ausführlich beschrieben [69].¹² Seither stehen dort Gradienten von bis zu 35 T/m zur Verfügung. Die Pulsdauer ist aufgrund der maximal zulässigen Verlustleistung in der Spule auf zwei Millisekunden bei der zumeist verwendeten 13-Intervall-Pulsfolge begrenzt.

Die folgenden Überlegungen stützen sich weiterhin auf die Ergebnisse eines Vergleichs, den Fischer et. al. für die Diffusion von ^7Li zwischen gepulster und statischer Gradienten-NMR durchgeführt haben [58]. Diese Untersuchung ist deshalb faszinierend, weil ein und derselbe 7 T-Magnet sowohl das Streufeld mit 42,6 T/m für die SFG-Messungen wie auch das homogene Feld für die PFG-Messungen (30 T/m) bereitgestellt hat. Beide Messungen erbrachten bei höheren Temperaturen mit einer sehr großen Übereinstimmung denselben Diffusionskoeffizienten. Bei geringeren Temperaturen und Diffusionskoeffizienten unter $4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ wichen jedoch die Werte aus den Messungen mittels PFG-NMR gegenüber dem erwarteten und auch mittels SFG-NMR nachvollzogenen Arrheniusverhalten systematisch nach oben ab. Fischer et. al. verweisen als mögliche Ursache auf kleine Abweichungen zwischen den Gradientenpulsen, die eine verringerte Echoamplitude bedingen, was wiederum dazu führen kann, dass der diffusive Einfluss überschätzt wird. Die geringe Verstärkerleistung von 200 W hatte zur Folge, dass die angeregte Schichtdicke bei den SFG-Messungen nur rund 70 μm betrug und bis zu 2000 Akkumulationen für einen Messpunkt nötig waren. Im Ergebnis betrug das Signal-zu-Rausch-Verhältnis etwa 20, während es im homogenen Feld bei gepulsten Gradienten nach nur acht Akkumulationen bereits etwa 100 betrug.

Die genannten Befunde, insbesondere das um einen Faktor fünf bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der PFG-NMR, gehen ebenso wie die Rahmendaten für den experimentellen Aufbau des Spektrometers FEGRIS 400 NT und die des eigenen Gradientenspektrometers in den Vergleich der Arbeitsbereiche der beiden Methoden ein, der in Abbildung 4.20 für den experimentell untersuchten Fall der Diffusion von Wasser in großen NaX-Zeolithen dargestellt ist. Für diese und die folgende Abbildung ist eine doppelt logarithmische Auftragung der Zeit über dem generalisierten Streuvektor Q gewählt. Der freien Diffusion eines Teilchens entspricht in einer solchen Auftragung eine Gerade der Steigung -2 , die bei langsamer Diffusion weiter nach rechts oben und bei schneller Diffusion nach links unten verschoben würde. Die Pfeile in den Auftragungen markieren jeweils die experimentell bei der entsprechenden Temperatur bestimmten Diffusionskoeffizienten.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung ist die Überlegung, dass die gemessene Magnetisierung diffusionsbedingt hinreichend stark von der ursprünglichen Magneti-

¹²Bei dem älteren Aufbau FEGRIS 400 betrug der Gradient maximal 24 T/m und die Wiederholraten waren auf $0,2 \text{ s}^{-1}$ begrenzt. Der supraleitende Magnet mit seinem Feld von 9,4 T blieb beim Umbau unverändert [110].

4.4 Vergleich zwischen statischer und gepulster Feldgradienten-NMR

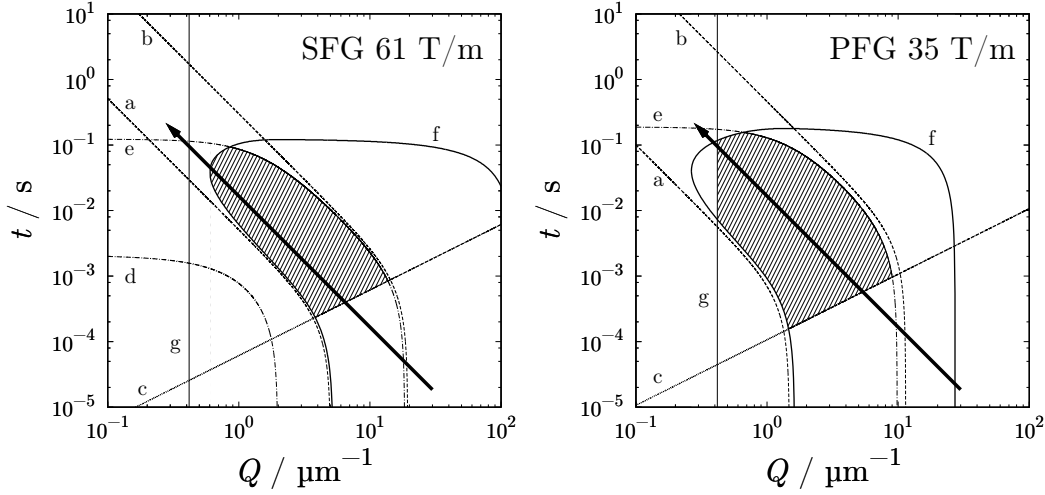


Abbildung 4.20: Arbeitsbereiche der statischen (links) und gepulsten (rechts) Feldgradienten-NMR am Beispiel der intrakristallinen Diffusion von Wasser in großen NaX-Zeolithen bei 263 K. In der doppelt logarithmischen Auftragung entspricht der Pfeil der Trajektorie eines frei diffundierenden Teilchens ($D = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) im reziproken Raum. Die Kurven bezeichnen Bereiche, in denen auf den Magnetisierungsabfall M/M_0 folgende Bedingungen zutreffen:

Bereich	SFG	PFG
unterhalb von a	$e^{-\gamma^2 g^2 \tau^2 D(t + \frac{2}{3}\tau)} > 0,95$	$e^{-\gamma^2 b D} > 0,99$
oberhalb von b	$e^{-\gamma^2 g^2 \tau^2 D(t + \frac{2}{3}\tau)} < 0,05$	$e^{-\gamma^2 b D} < 0,01$
unterhalb von c	$t < \frac{Q}{\gamma g}$ (Forderung: $t \gg \tau$)	$t < \frac{Q}{\gamma g}$ (Forderung: $t \gg \delta$)
unterhalb von d	$e^{-\gamma^2 g^2 \tau^2 D(t + \frac{2}{3}\tau)} e^{\frac{-2\tau}{T_2}} e^{\frac{-t}{T_1}} > 0,95$	$e^{-\gamma^2 b D} e^{\frac{-4\tau}{T_2}} e^{\frac{-t}{T_1}} > 0,99$
oberhalb von e	$e^{-\gamma^2 g^2 \tau^2 D(t + \frac{2}{3}\tau)} e^{\frac{-2\tau}{T_2}} e^{\frac{-t}{T_1}} < 0,05$	$e^{-\gamma^2 b D} e^{\frac{-4\tau}{T_2}} e^{\frac{-t}{T_1}} > 0,01$
außerhalb von f	$(e^{\frac{-2\tau}{T_2}} e^{\frac{-t}{T_1}})$ $-(e^{-\gamma^2 g^2 \tau^2 D(t + \frac{2}{3}\tau)} e^{\frac{-2\tau}{T_2}} e^{\frac{-t}{T_1}}) < 0,05$	$(e^{\frac{-4\tau}{T_2}} e^{\frac{-t}{T_1}})$ $-(e^{-\gamma^2 b D} e^{\frac{-4\tau}{T_2}} e^{\frac{-t}{T_1}}) < 0,01$
links von g	$Q < \frac{2\pi}{R}$	$Q < \frac{2\pi}{R}$

Der nicht durch die Kurven a-g ausgeschlossene Bereich, innerhalb der die beiden Methoden intrakristalline Diffusion messen können sollten, ist schraffiert gekennzeichnet. Hinsichtlich der PFG-NMR widerspricht er jedoch unseren praktischen Erfahrungen.

sierung abweichen muss, dass die Magnetisierung umgekehrt aber auch noch nicht zu stark abgefallen sein darf, um noch detektiert werden zu können. Konkret grenzt die Kurve a einen Bereich nach oben hin ab, in dem der Diffusionsterm für sich genommen (Gleichungen 2.27 und 4.4) nur zu einer Echoabschwächung von weniger als 5 % bei der SFG- beziehungsweise weniger als 1 % bei der PFG-NMR führt. Umgekehrt ist oberhalb der Kurve b die Magnetisierung infolge des Diffusionsanteils um mehr als 95 % beziehungsweise 99 % auf unter 5 % oder weniger als 1 % abgefallen. Damit

lässt sich aber das Signal nicht mehr vom Untergrund unterscheiden, wenn man die Beobachtungen von Fischer et. al. zugrunde legt, die sich mit unseren eigenen Beobachtungen decken. Nun lässt sich das Signal aber auch dann nicht mehr detektieren, wenn es relaxationsbedingt zu stark abgefallen ist. Das wird in den Kurven d und e berücksichtigt. Unterhalb der Kurve d beträgt der gesamte Magnetisierungszerfall infolge von Relaxation und Diffusion weniger als 5 % beziehungsweise 1 %, oberhalb der Kurve e ist die Magnetisierung aufgrund einer Kombination beider Prozesse bereits zu stark abgefallen. Nun lässt sich aber selbst dann kein Diffusionskoeffizient bestimmen, wenn zwar das gemessene Signal deutlich erkennbar ist, wenn aber der Magnetisierungszerfall ganz überwiegend durch Relaxation bedingt ist. Deshalb gibt die Kurve f den Bereich an, innerhalb dessen der Diffusionsanteil mehr als 5 % beziehungsweise 1 % des Magnetisierungsabfalls ausmacht.

Wofür stehen nun die beiden Geraden in den Auftragungen? Die Gerade c berücksichtigt den Umstand, dass für die Deutung des Echoexperiments als generalisierten Streuversuch die Bedingung $t \gg \tau$ beziehungsweise $t \gg \delta$ zu erfüllen ist. Das trifft auf alle Messungen oberhalb der Geraden c zu, die durch den Zusammenhang $t = Q/(\gamma g)$ gegeben ist. Im Gegensatz zu den vorgenannten Kurven stellt die Gerade c keine Grenze in dem Sinne dar, dass sich im Bereich unterhalb von ihr keine Diffusion mehr messen ließe. Die Aussage des Experiments ist dann nur nicht mehr so eindeutig definiert. Das gilt in gewisser Hinsicht auch für die Gerade g. Sie berücksichtigt die ungefähre Kristallitgröße und deckt sich mit den bereits vorgestellten experimentellen Befunden: Misst man bei kleinerem Q , so werden Diffusionspfade berücksichtigt, die über die Abmessungen eines Kristalliten hinausgehen. Damit treten aber Randeffekte auf, die dazu führen, dass keine intrakristalline Diffusion mehr gemessen wird.

Was bleibt nach allen genannten Einschränkungen? In der Abbildung findet sich ein grau schraffierter Bereich, innerhalb dessen sich mittels beider Methoden intrakristalline Diffusion im Zeolithen NaX messen lassen sollte. Er reicht für Zeiten von einigen Millisekunden bis hin zu Streuvektoren von $10 \mu\text{m}^{-1}$ bei gepulsten, respektive $20 \mu\text{m}^{-1}$ bei statischen Feldgradienten. Tatsächlich werden diese Werte mittels statischer Gradienten annähernd erreicht, wie die Abbildung 4.19 belegt. Auch hin zu kleinen Werten von Q stimmt die Vorhersage mit den experimentellen Befunden überein: Hier lässt sich tatsächlich der diffusive Anteil nur schwer vom relaxationsbedingten Magnetisierungszerfall unterscheiden. Aufgrund dessen wurden die Messungen hin zu kleinen Q durch Experimente im kleineren Gradienten bei besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergänzt.

Doch nun zum eigentlichen Vergleich: Der schraffierte Bereich für die PFG-NMR ist augenscheinlich noch größer als der für die SFG-NMR. Das erklärt sich vor allem aus dem hierfür zugrunde gelegten fünfmal besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Aber es widerspricht deutlich unseren experimentellen Befunden!

Wie erklärt sich diese Diskrepanz? Zum einen offensichtlich durch die wesentlich geringeren Gradienten, die mit dem Darmstädter Aufbau maximal erreicht wurden.

Schwierigkeiten mit Wirbelströmen werden auch von anderen Autoren erwähnt, bringen dort aber scheinbar nicht dieselben Einschränkungen mit sich [58]. Hier muss man davon ausgehen, dass mittels eines über Jahre perfektionierten Aufbaus, wie er für die Abbildung 4.20 angenommen wurde, bessere Ergebnisse erzielt werden können.

Gleichwohl mag die Abbildung den Arbeitsbereich der PFG-NMR eher überschätzen. Denn unberücksichtigt blieben bei der Erstellung der Grafik eben nicht nur Wirbelströme, sondern auch alle anderen möglichen experimentellen Erschwernisse, die bei gepulsten Feldgradienten offenbar zahlreicher sind als bei statischen Gradienten. Insbesondere ist bei statischen Gradienten immer die Bedingung erfüllt, dass die Integrale über den Gradienten während der Evolutions- und Detektionsphase übereinstimmen, während dies umgekehrt bei gepulsten Gradienten eine häufige Fehlerquelle darstellt [109, 110]. Für die Berechnungen der Bereiche wurde weiterhin angenommen, dass die Pulsdauer δ gerade halb so lang ist wie die Evolutionszeit τ . Das ist wohl im Extremfall möglich und begünstigt die Darstellung der PFG-NMR, im Regelfall wird jedoch in den Experimenten eine wesentlich längere Evolutionszeit gewählt.

Überhaupt sind natürlich einige Annahmen für die Berechnungen relativ willkürlich: Die Schwellen von ein beziehungsweise fünf Prozent für die mögliche Detektion des Signals stützen sich im Wesentlichen auf die Beobachtungen von Fischer et. al. Dagegen könnte man beispielsweise einwenden, dass bei diesen Experimenten nur ein relativ leistungsschwacher Verstärker eingesetzt wurde. In den Darmstädter Spektrometern kommen fünf- bis zehnmal so starke Hochfrequenzverstärker zum Einsatz, die entsprechend kürzere Pulse ermöglichen und durch ein größeres angeregtes Probenvolumen ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis ermöglichen. Aber andererseits stehen bei dem Vergleich durch Fischer et. al. 2000 Akkumulation bei der SFG-NMR nur 8 Akkumulationen bei der PFG-NMR gegenüber. Ein möglicherweise zehnmal größeres Probenvolumen würde also durch potentiell 250mal häufigere Akkumulation mehr als ausgeglichen –, sofern denn die möglichen Wiederholraten der Experimente übereinstimmen, was nicht notwendigerweise der Fall ist. Für die in der vorliegenden Arbeit präsentierten SFG-NMR-Messungen an den Zeolithen NaX wurde das Signal 500mal akkumuliert gegenüber 128 Akkumulationen im PFG-Spektrometer. Hier ist das Verhältnis also ein ganz anderes.

Es ist schwierig, die diversen Limitierungen gegeneinander aufzurechnen. Grundsätzlich möglich wäre es, wenn wirklich nur statistische Fehler aufträten, die sich etwa durch mehr Akkumulationen oder ein größeres angeregtes Probenvolumen regelmäßig verringern ließen. In dem Artikel von Gutsze et. al. wird aufgrund entsprechender Berechnungen eine Abschätzung vorgenommen, wonach das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der PFG-NMR nur um einen Faktor zwei bis drei besser wäre als bei der SFG-NMR [81]. In diese Überlegungen geht auch der Einfluss eines schmalbandigeren Tiefpassfilters ein, der bei der PFG-NMR eingesetzt werden kann und dort das störende Rauschen potentiell verringert. Bei dem Vergleich von Fischer

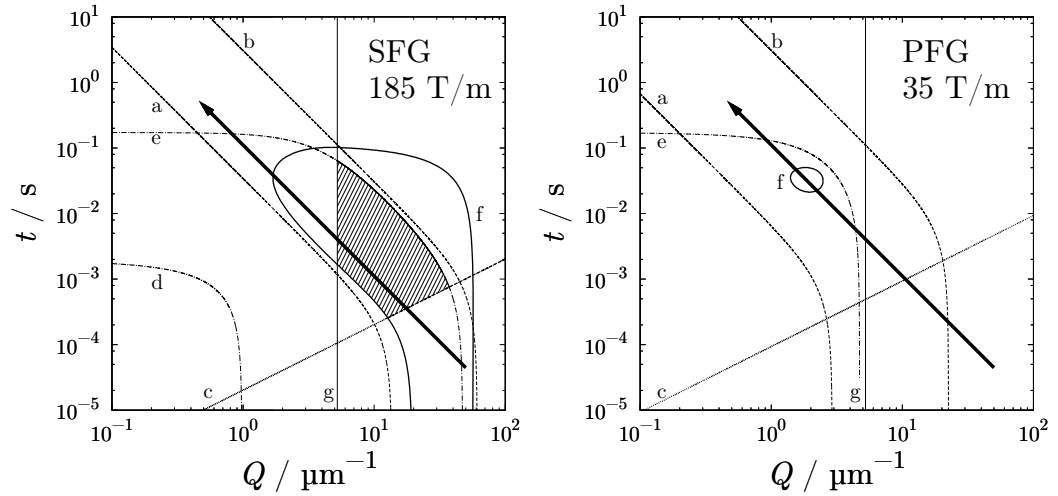


Abbildung 4.21: Arbeitsbereiche der statischen und gepulsten Gradienten-NMR am Beispiel der intrakristallinen Diffusion von Wasser im Zeolithen NaA. Der Pfeil entspricht einem Diffusionskoeffizienten von $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 263 K. Die Definition der Kurven entspricht der in Abbildung 4.20. Links erkennt man für die SFG, dass der mögliche Messbereich für intrakristalline Diffusion hier aufgrund der kleineren Kristallite (Kantenlänge $2,4 \mu\text{m}$) und insbesondere des kürzeren T_2 trotz eines größeren statischen Gradienten deutlich kleiner ist als bei NaA. Rechts (PFG) sieht man, dass auch unter optimalen Bedingungen überhaupt kein Bereich existiert, in dem intrakristalline Diffusion messbar wäre. Die Auftragungen 4.20 und 4.21 gehen auf eine Idee von Burkhard Geil zurück. Von ihm stammt auch ein Programm, mit dessen Hilfe der Verlauf der Kurve f berechnet wurde. Die linke Grafik für Wasser im Zeolithen NaA ist in ähnlicher Form im Artikel von Gutsze et. al. enthalten [81].

et. al. kam bei beiden Methoden derselbe breitbandige 2 MHz-Filter zum Einsatz. Demnach würde ein schmalbandigerer Filter das Signal-zu-Rausch-Verhältnis weiter zugunsten der gepulsten Gradienten verschieben. Auf der anderen Seite geht Petrik Galvosas in einer Abschätzung für die kleinsten mittels des Spektrometers FEGRIS 400 NT messbaren mittleren Verschiebungen von einer Echoabschwächung um 25 % aus, die erforderlich sei, um Diffusion zu messen [69]. Legt man diesen Maßstab an, so überschätzt die Abbildung 4.20 eindeutig den Arbeitsbereich der PFG-NMR, wohingegen unsere eigenen Erfahrungen dafür sprechen, dass dort der Arbeitsbereich der SFG-NMR korrekt wiedergegeben wird.

Eine weitere Diskussion vereinfacht sich mit Blick auf die letzte vergleichende Auftragung 4.21, diesmal für das Beispiel der Diffusion von Wasser im Zeolithen NaA bei derselben Temperatur von 263 K. Diffusionsmessungen an dieser Probe sind verglichen mit den Messungen an NaX doppelt erschwert: Zum einen sind die Kristallite im Mittel deutlich kleiner. Die Kantenlänge beträgt mit ungefähr

2,4 μm weniger als ein Zehntel des Durchmessers der Kristallite der NaX-Probe. Damit verschiebt sich die Gerade g in der Auftragung entsprechend weiter nach rechts. Um dies in Teilen auszugleichen, fanden die Messungen im großen statischen Gradienten bei 185 T/m statt. Für die PFG-NMR-Messungen war bereits bei den Überlegungen hinsichtlich der Diffusion in NaX der größte erreichbare Gradient von 35 T/m angenommen worden. Schwerer wiegt jedoch die zweite Einschränkung: Die transversale Relaxationszeit in den NaA-Zeolithen ist mit $(772 \pm 10) \mu\text{s}$ um fast einen Faktor zehn mal kürzer als in NaX. Das erschwert die SFG-NMR Messungen bei langen Evolutionszeiten und damit bei großem Q , kann aber hier durch die größeren Gradienten in Teilen ausgeglichen werden. Anders verhält es sich hingegen bei der PFG-NMR. Ein Vorgehen wie bei der Messung an NaX mit Gradientenpulslängen von 1,5 μs und Evolutionszeiten von 3 μs scheidet in Kombination mit der 13-Intervall-Pulsfolge offensichtlich aus: Das Signal wäre nur infolge der Relaxation bis zum Zeitpunkt des Echos auf weniger als ein Millionstel der Ausgangsmagnetisierung abgefallen. Die Simulationsrechnungen, die der Auftragung 4.21 zugrunde liegen, vermögen im Prinzip beliebig kleinere Evolutionszeiten zu berücksichtigen und damit den Einfluss der Relaxation zu vermindern, nur ändert sich dadurch zwangsläufig auch die Gradientenpulslänge und somit die Empfindlichkeit auf den Diffusionsvorgang.

Das Resultat zeigt die Kurve f in der Abbildung 4.21: Wo für die statischen Gradienten noch ein Messbereich bis hin zu einigen $10 \mu\text{m}^{-1}$ vorhanden ist, verbleibt bei der PFG-NMR nur ein kleiner Fleck, noch dazu im Bereich links der Geraden g, wo keine intrakristalline Diffusion mehr gemessen wird. Überall sonst wird der Magnetisierungszerfall durch die Relaxation dominiert. Doch der berechnete Bereich hat ohnehin nur eine theoretische Bedeutung. Denn für ein entsprechend kleines Q berechnet sich bei maximalem Gradienten eine Evolutionsdauer von wenig mehr als 200 μs . Damit aber bleibt für die Gradientenpulse praktisch keine Zeit mehr, da alleine der Anstieg und der Abfall der in der Praxis nie perfekt rechteckigen Pulse diese Zeitdauer in Anspruch nimmt.

Was das in einem ähnlichen, nicht ganz so extremen Fall bedeutet, davon berichten Vasenkov et. al. im Zusammenhang mit dem Versuch der Diffusionsmessung von Kohlenwasserstoffen in Zeolithen mit MFI-Struktur [69, 210]. Wegen der offensichtlich schnellen transversalen Relaxation – die T_1 - und T_2 -Zeiten werden unverständlicherweise nicht genannt – betrug die Evolutionszeit bei Verwendung der 13-Intervall-Pulsfolge nur zwischen 300 und 400 μs . Die Gradientenpulse konnten dementsprechend maximal halb so lang gewählt werden, was zur Folge hatte, dass die Form der Gradienten einem unregelmäßigen Dreieck entsprach. Der maximale Gradient des Spektrometers FEGRIS 400 NT betrug unter diesen Bedingungen nur mehr 26 T/m.

So darf man für die Diffusion von Wasser in kommerziellen NaA-Zeolithen bei geringen Temperaturen wohl konstatieren, dass mittels gepulster Gradienten keine verlässliche Messung der intrakristallinen Diffusion möglich ist. In diesem Fall bieten statische Gradienten einen eindeutigen Vorteil.

Statische-Feldgradienten-NMR (SFG)	Gepulste-Feldgradienten-NMR (PFG)
Voraussetzungen:	
Schnelle Datenaufnahme	Spezielle Gradientenspulen
Starke RF-Verstärker	Starke und stabile Stromversorgung
Vorteile	Nachteile
Sehr große Gradienten möglich	Probleme bei großen Gradienten (Wirbelströme)
	Gradientenpulse müssen exakt übereinstimmen
	Pulsdauer durch max. Verlustleistung begrenzt
Kurze Evolutionszeiten τ möglich	Pulsdauer bedingt kleinste Evolutionszeit: $\tau \gg \delta$
...dadurch kurzes T_2 unproblematisch	...dadurch keine Messungen bei kurzem T_2
Nachteile	Vorteile
Geringe angeregte Schichtdicke	Ganze Probe angeregt
Breiter Tiefpassfilter nötig	Schmaler Tiefpassfilter möglich
...dadurch schlechtes S/N-Verhältnis	...dadurch besseres S/N-Verhältnis
T_1 , T_2 separat zu messen	T_1 und T_2 durch Messung bei $g=0$
Keine spektrale Auflösung	Spektrale Auflösung und MAS möglich

Tabelle 4.2: Die Übersicht bündelt die wichtigsten Voraussetzungen sowie die Vor- und Nachteile der gepulsten und statischen Feldgradienten-NMR auf der Grundlage von Vergleichen in der Literatur ([69, 71, 81, 112]) und eigenen Erfahrungen. Eine ähnliche Tabelle findet sich in der Arbeit von Fischer et. al. [58].

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass beide Methoden der Gradienten-NMR ihre spezifischen Anforderungen und Einschränkungen besitzen, aber auch jeweils besondere Möglichkeiten bieten (Tabelle 4.2). Mittels beider Methoden konnte in anderen Arbeiten gezeigt werden, dass sich Diffusionskoeffizienten bis hinunter zu $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ und mittlere Verschiebungen von 10 nm (SFG) beziehungsweise 20 nm (PFG) messen lassen [69, 71]. Statische Gradienten besitzen Vorteile bei Systemen mit kurzen transversalen Relaxationszeiten und eingeschränkten Geometrien. Gepulste Gradienten bieten dagegen eine Vielzahl interessanter Anwendung im Zusammenhang mit der Möglichkeit, spektral aufgelöste Diffusionsmessungen durchzuführen [159–162]. André Pampel aus Leipzig berichtet unter anderem über die gleichzeitige Messung der Diffusion von bis zu vier verschiedenen Gastmolekülen in großen NaX-Zeolithen. Die apparativen Voraussetzungen dafür bietet ein *Microimaging*-System, das Gradienten bis 2,6 T/m zur Verfügung stellt, im Zusammenspiel mit einem MAS-Probenkopf, der eine hohe spektrale Auflösung ermöglicht [162].

4.5 *Random Walk-Simulationen*

Die vorgestellten Ergebnisse der Diffusionsmessungen haben gezeigt, dass mittels der Gradienten-NMR intrakristalline Diffusion gemessen werden kann, sofern die Experimente bei hinreichend großen generalisierten Streuvektoren Q durchgeführt werden. Was aber misst man, wenn Q klein ist?

Alle hier vorgestellten und überhaupt alle an Zeolithen von uns unternommenen Messungen zeigen hin zu kleinem Q einen Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten. Wie lässt sich dieser Anstieg erklären? Wenn man den scheinbaren Diffusionskoeffizienten vereinfachend als einen tatsächlichen betrachtet, könnte man anschaulich vermuten, dass die Bewegung der Moleküle auf größeren Skalen schneller wird, etwa nachdem die Moleküle den Kristalliten verlassen haben. Dagegen müsste man nach den Überlegungen in Kapitel 2.2.3 für den Fall, dass die Diffusion der Moleküle auf den Bereich innerhalb der Kristallite begrenzt bleibt, erwarten, dass der scheinbare Diffusionskoeffizient abnimmt.

Aber können die Wassermoleküle bei jeder Temperatur den Kristalliten verlassen? Und gibt es dann nicht eine weitere, schon früh diskutierte Möglichkeit, dass nämlich die Magnetisierung der diffundierenden Moleküle bei Erreichen der Kristallitoberfläche schnell relaxiert [148]? Kann es sein, dass dieser Magnetisierungsschwund möglicherweise als Diffusion gedeutet wird? Diese Fragen werden im Folgenden durch *Random Walk-Simulationen* untersucht.

4.5.1 Konzeption der *Random Walk-Simulationen*

Voraussetzungen und Vorbilder

Im Kapitel 2.2.2 wurde der Propagator $P(\vec{r}, t)$ aufbauend auf der Betrachtung der Diffusion als *Random Walk* eingeführt. Ein *Random Walk* ist bei Vorliegen der entsprechenden Bedingungen nun aber ideal geeignet, um in großer Anzahl durch ein Computerprogramm simuliert zu werden. Gelingt es nur, die Randbedingungen richtig zu setzen und eine hinreichend große Zahl an *Random Walkern* über die nötige Zeit zu verfolgen, so lässt sich der Propagator einfach gewinnen, indem man die Verteilung der vom individuellen Startpunkt aus erreichten Entfernungen zu den gewünschten Zeiten aufträgt. Aus dem Propagator $P(\vec{r}, t)$ kann dann durch Fouriertransformation entsprechend der Gleichung 2.78 die zu erwartende zeit- und Q -abhängige Magnetisierung $M(\vec{Q}, t)$ bestimmt werden, deren Verlauf sich direkt mit den Experimenten vergleichen lässt oder dazu dienen kann, analog zu den Experimenten einen scheinbaren Diffusionskoeffizienten zu ermitteln.

Es liegt nahe, einen *Random Walk* durch eine Monte-Carlo-Simulation zu simulieren. Dabei erzeugt der Computer eine große Anzahl Zufallszahlen, auf denen aufbauend die Bewegung der Teilchen berechnet wird. Das muss nicht unbedingt eine Translationsbewegung sein: So wurden *Random Walk-Simulationen* in der Vergangenheit mehrfach erfolgreich eingesetzt, um Deuteronenspektren vorherzusagen, indem

eine zufällige Reorientierung der betreffenden Bindungsachse zwischen verschiedenen vorgegebenen Positionen simuliert wurde [13, 123, 142, 213]. Die Referenzen verweisen überwiegend auf Arbeiten zur Untersuchung des Glasübergangs. Aber auch zum Problem der Diffusion in Zeolithen gab es bereits einige Simulationen:

Möglicherweise als einer der ersten hat Andreas Germanus 1986 in seiner Leipziger Dissertation die Bewegung von Molekülen in Zeolithen durch einen *Random Walk* auf einer zweidimensionalen Matrix simuliert [75, 109]. Diese Matrix aus 64x64 Punkten soll die innere Struktur der Zeolithe abbilden, und zwar sowohl die einzelnen Hohlräumen mit ihren »aktiven Zentren« als auch den Übergang zwischen den Hohlräumen.¹³ Ziel der Arbeit war es, die Beladungsabhängigkeit der Diffusion zu erklären, was für das zugrunde gelegte Modell mit den aktiven Zentren, die beispielsweise für die Kationen der Zeolithstruktur stehen und die *Random Walker* an weiterer Bewegung hindern, auch gelang. Die Pionierarbeit von Germanus betrachtete die Bewegung vereinfachend nur in zwei Dimensionen. Im Jahr 2001 haben Vasenkov et. al. die Bewegung von Butan in MFI-Zeolithen ebenfalls mittels einer *Random Walk*-Simulation untersucht [210]. Wie bei Germanus erfolgt die Bewegung der Moleküle auf einem Gitter, hier allerdings in drei Dimensionen und mit 200 Punkten in jeder Raumrichtung. Ziel war hierbei die Untersuchung des Einflusses möglicher interner Transportbarrieren.

Alternativ zu den Monte-Carlo-Simulationen sei am Rande noch auf zwei Methoden verwiesen, die in jüngerer Zeit zur Untersuchung des Phänomens herangezogen wurden. Da ist zum einen die Methode der Molekulardynamiksimulation, bei der die Bewegungsgleichungen für eine möglichst große, aber vom Rechenaufwand noch handhabbare Anzahl an Molekülen gelöst werden, nachdem zuvor die zugehörigen Potentiale bestimmt wurden. Auf die Arbeit von Shirono et. al. wurde in anderem Zusammenhang bereits verwiesen [187]. Simon et. al. haben mittels dieser Methode das Eindringen von Gastmolekülen in die Kristallite untersucht und sind zu der für sie überraschenden Erkenntnis gelangt, dass annähernd jedes Molekül aus der Gasphase, das auf die Kristallitoberfläche trifft, auch in den Kristalliten eindringt. Schließlich berichten H. Hagslätt et. al. über die Verwendung der Finite-Elemente-Methode, um allgemein die Diffusion in begrenzten Geometrien und darauf beruhend die Echoabschwächung in der Gradienten-NMR vorherzusagen [82]. Bei dieser Methode werden partielle Differentialgleichungen, im vorliegenden Fall die Diffusionsgleichung, durch numerische Berechnungen gelöst.

Umsetzung in *Octave*

Keine der beiden zuletzt genannten Methoden scheint jedoch ob ihrer Komplexität dazu geeignet, die hier gestellten Fragen zu beantworten. Stattdessen wurde aus

¹³Die von Andreas Germanus verwendeten Simulationen waren den Restriktionen der Rechnerkapazität ihrer Entstehungszeit unterworfen: 1000 *Random Walker*, 50 Zeitschritte, 63 Wiederholungen [75].

den eingangs skizzierten Gründen eine Monte-Carlo-Simulation erstellt. Kern dieser Simulation ist ein *Random Walk*, der die Bewegung der Moleküle innerhalb der Kristallite abbilden soll. Tatsächlich liefern die Experimenten keine Anzeichen dafür, dass die Bewegung in diesem Bereich nicht als freie Diffusion betrachtet werden kann. Insofern scheint es auch nicht sinnvoll, ein kubisches Gitter vorzugeben, auf das die Bewegung beschränkt bleibt, zumal nicht alle untersuchten Zeolithproben über eine kubische Kristallstruktur verfügen. Gleichwohl wurden jedoch die Kristallite vereinfachend immer als würfelförmig angenommen, was tatsächlich nur auf die Kristallite von NaA zutrifft.

Vier verschiedene Randbedingungen wurden für den Fall vorgegeben, dass *Random Walker* während der Simulation die Oberfläche der Kristallite erreichen:¹⁴

- Alle *Random Walker* werden an der Oberfläche zurück in den Kristalliten reflektiert,
- die Magnetisierung aller *Random Walker* wird bei Erreichen der Oberfläche gelöscht,
- die Magnetisierung der *Random Walker*, die die Oberfläche erreichen, wird mit einer Wahrscheinlichkeit p gelöscht, andernfalls werden die *Random Walker* zurück in den Kristalliten reflektiert,
- ein Anteil p der *Random Walker* verlässt bei Erreichen der Oberfläche den Kristalliten und vollführt innerhalb eines Zeitschritts einen geradlinigen »freien Flug«, bis er wieder auf einen Kristalliten trifft und in ihn eindringt. Die übrigen *Random Walker* werden an der Oberfläche zurück in den Kristalliten reflektiert.

Die ersten drei Fälle lassen sich vergleichsweise einfach und durch eine einzige Simulation untersuchen, bei der die Wahrscheinlichkeit für einen Magnetisierungsverlust bei Kontakt mit der Oberfläche zwischen $p = 0$ (erster Fall) und $p = 1$ (zweiter Fall) variiert wird. Die Simulation des letzten Falles ist dagegen aufwändiger, doch dazu unten mehr.

Der *Random Walk* selbst folgt den vereinfachten Vorgaben, dass nach immer gleichen Zeitintervallen τ ein Translationsschritt der Länge l in eine zufällige Richtung erfolgt. Das Programm muss also in jedem Schritt für alle *Random Walker* eine jeweils zufällige Richtung bestimmen und damit die neue Position berechnen. Sofern die neue Richtung durch die Kugelkoordinaten θ und φ angegeben wird, lässt sich das Vorgehen wie folgt veranschaulichen:

¹⁴Die vorgesehenen Randbedingungen decken sich bis auf den letzten Punkt mit den Annahmen, die auch Jörg Kärger für die Diffusion in Zeolithen unter dem Stichwort »*Absorbing and Reflecting Boundaries*« vorsieht [109].

t	$x(t)$	$y(t)$	$z(t)$	$\Delta x(t)$
0	x_0	y_0	z_0	0
τ	$x_0 + l \sin \theta \cos \varphi$	$y_0 + l \sin \theta \sin \varphi$	$z_0 + l \cos \theta$	$x_1 - x_0$
2τ	$x_1 + l \sin \theta \cos \varphi$	$y_1 + l \sin \theta \sin \varphi$	$z_1 + l \cos \theta$	$x_2 - x_0$

Der Winkel θ wird dabei zwischen 0 und π und der Winkel φ im Bereich zwischen 0 und 2π variiert. Wenn nun alle Winkel als gleich wahrscheinlich angenommen würden, hätte das zur Folge, dass die Bewegung überproportional stark in senkrechter Richtung erfolgen würde. Das wird verständlich, wenn man sich vor Augen führt, dass der Translationsschritt in diesem Modell vom Mittelpunkt zu einem beliebigen Punkt auf der Oberfläche einer Kugel vom Radius l erfolgt. Mittels des Polarwinkels θ werden aber im Prinzip Kreisscheiben vom Radius $l \sin \theta$ ausgewählt. Da der Umfang dieser Scheiben zu den extremen Polarwinkeln 0 und π hin abnimmt, muss auch die Wahrscheinlichkeit für diese Winkel abnehmen, ansonsten würden zu häufig Richtungen nahe zu den Polen der Kugel ausgewählt.¹⁵

Um die zufälligen bestimmten neuen Positionen gleichmäßig auf der Kugeloberfläche zu verteilen, werden verschiedene Methoden vorgeschlagen:

1.) Bei der Verwerfungsmethode werden durch die zufällige Auswahl der drei kartesischen Koordinaten Punkte in einem Würfel bestimmt. Anschließend werden alle Punkte, die sich nicht innerhalb einer in den Würfel eingeschriebenen Kugel befinden, verworfen. Die übrigen Punkte sind dann innerhalb der Kugel gleichverteilt und können dazu dienen, eine neue Position auf der Kugeloberfläche zu bestimmen. Das Verfahren bringt einen gewissen zeitlichen Mehraufwand mit sich, da nur gut die Hälfte (genauer: $\pi/6$) der ermittelten Zufallspunkte auch verwendet wird.

2.) Alternativ können die drei kartesischen Koordinaten jeweils normalverteilt um einen Mittelwert bei null generiert werden. Sofern die Varianz dabei identisch gewählt wird, hängt die Dichte der ermittelten Punkte nur vom Abstand zum Ursprung ab. Durch Normierung erhält man also auf einer Kugel gleichverteilte Punkte.

3.) Die Auswahl der Polarkoordinaten erfolgt gewichtet in der Form, dass Winkel nahe dem Äquator öfters erscheinen als solche nahe zu den Polen. Das lässt sich durch statistische und trigonometrische Überlegungen erreichen.

Die zuletzt genannte Methode weist nach vielfachen Berichten aus der Netzwelt Geschwindigkeitsvorteile auf und wurde deshalb im Folgenden verwendet.¹⁶ Die Methode verlangt nach gewichteten Zufallszahlen. Wie erhält man Zufallszahlen, die nicht gleichverteilt sind, sondern einer vorgegebenen Verteilung gehorchen?

¹⁵Die Problematik wird auf folgender Seite veranschaulicht: ERIC W. WEISSTEIN: *Sphere Point Picking*. From MathWorld – A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/SpherePointPicking.html> (Stand 6.2.2012). Dort finden sich auch Lösungsvorschläge sowie Verweise auf weiterführende Literatur.

¹⁶Von den zahlreichen Internetquellen vielleicht am ehesten zitierfähig: COLAS SCHRETTTER: *Computing Random Points on Sphere*. http://lists.boost.org/Archives/boost/att-122873/random_on_sphere.pdf (Stand 6.2.2012).

Hintergrund ist das Prinzip von der Erhaltung der Wahrscheinlichkeit $g(u) du = f(x) dx$, das bereits oben bei der Begründung des Pakespektrums Verwendung fand (Kap. 2.1.3). Man kann es hier benutzen, um eine Gleichverteilung $g(u)$ von Zufallszahlen u_i zu transformieren. Dazu integriert man die Gleichung auf beiden Seiten und erhält die integrierte Wahrscheinlichkeitsdichte $F(x)$ [19]:

$$\int_{-\infty}^x f(t) dt = F(x) = \int_{-\infty}^u g(v) dv = \int_0^u 1 dv = u \quad (4.8)$$

Sofern diese Funktion eine Umkehrfunktion $F^{(-1)}$ besitzt, erhält man die gewichteten Zufallszahlen x_i einfach durch den Zusammenhang $x_i = F^{(-1)}(u_i)$.

Wie sind im vorliegenden Fall die Polarwinkel zu gewichten? Die Verteilung sollte so gestaltet sein, dass kaum Winkel an den Polen ($\theta = 0$ beziehungsweise $\theta = \pi$) auftreten, aber viele am Äquator ($\theta = \pi/2$). Genauer betrachtet sollte die Häufigkeit für das Auftreten dem Kugelumfang in der Höhe $z = \cos(\theta)$ entsprechen, also proportional zu $\sin(\theta)$ sein. Berücksichtigt man die Normierung, so muss die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion wie folgt definiert sein:

$$f(\theta) = \begin{cases} 0 & \theta < 0 \\ \frac{1}{2} \sin(\theta) & 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 & \theta > \pi \end{cases} \quad (4.9)$$

Damit lässt sich nun die integrierte Wahrscheinlichkeitsdichte $F(\theta)$ nach Gleichung 4.8 berechnen:

$$F(\theta) = \int_{-\infty}^{\theta} f(t) dt = \int_0^{\theta} \frac{1}{2} \sin(t) dt = \left[-\frac{1}{2} \cos(t) \right]_0^{\theta} = -\frac{1}{2} \cos(\theta) + \frac{1}{2} = u \quad (4.10)$$

Die Cosinusfunktion besitzt bekanntlich eine Umkehrfunktion, so dass sich der Zusammenhang nach dem Winkel θ auflösen lässt:

$$\theta = \arccos(-2u + 1) \quad (4.11)$$

Liegen also gleichverteilte Zufallszahlen u_i vor, so können sie nach dieser Gleichung in gewichtet verteilte Winkel θ_i umgerechnet werden. Die Zusammenhänge werden auch in Abbildung 4.22 verdeutlicht.

Die Methode lässt sich aber auch einfacher interpretieren und gleichzeitig im Hinblick auf die Berechnungen effizienter gestalten (Abbildung 4.23): Demnach wird in einem ersten Schritt eine horizontale Schicht der Kugel ausgewählt (z gleichmäßig zufallsverteilt zwischen -1 und 1). Im zweiten Schritt wird durch die zufällige Wahl des Winkels φ zwischen 0 und 2π ein Punkt auf dem Umfang der Kugel bei dieser Höhe festgelegt. Nun müssen nur noch die x - und y -Koordinaten dieses Punktes bestimmt werden, wie es in Abbildung 4.23 illustriert wird. Dass dieses Vorgehen

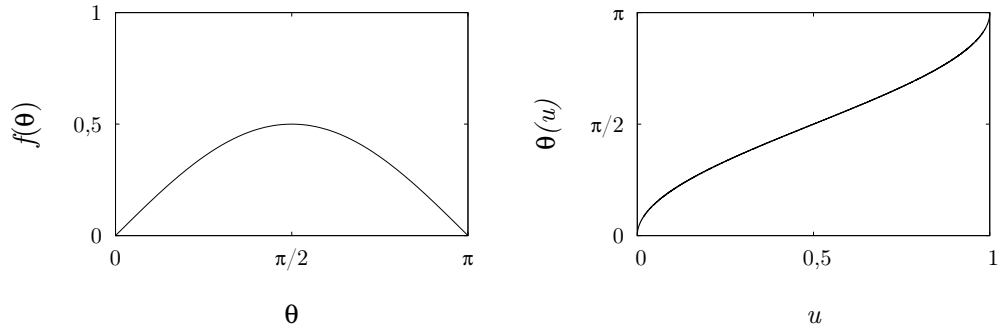


Abbildung 4.22: Zur Erzeugung zufälliger Polarwinkel θ mit angepasster Gewichtung: Links ist die Häufigkeit aufgetragen, mit der die Polarwinkel auftreten müssen, damit sich eine Gleichverteilung auf einer Kugeloberfläche ergibt. Rechts ist dargestellt, wie sich aus gleichmäßig im Intervall $[0:1]$ verteilten Zufallszahlen u passend gewichtete Winkel θ ergeben.

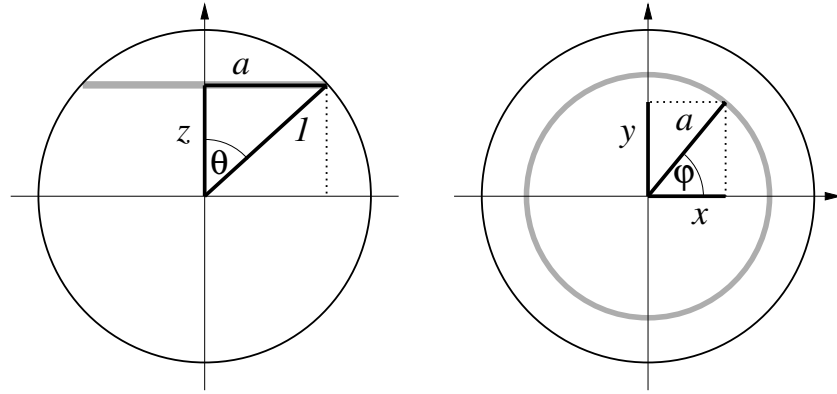


Abbildung 4.23: Vereinfachtes Vorgehen zur Erzeugung gleichmäßig auf einer Kugel verteilter Punkte: Durch zufällige Wahl einer z -Koordinate wird ein Kugelumfang ausgewählt (linkes Bild, Blick von der Seite, grau). Die zufällige Wahl eines Winkels φ bestimmt einen Punkt auf diesem Umfang (rechtes Bild, Blick von oben). Die Senkrechte zur z -Achse durch diesen Punkt sei a . Dann berechnen sich a nach Pythagoras zu $a = \sqrt{1 - z^2}$ und die x - und y -Koordinaten zu $x = \sqrt{1 - z^2} \cos(\varphi)$ und $y = \sqrt{1 - z^2} \sin(\varphi)$.

äquivalent zu der zuvor präsentierten Methode ist, erkennt man, wenn man das Argument der arccos-Funktion $-2u + 1 = z$ wählt. Dann stimmen die Formeln zur Bestimmung der neuen Koordinaten überein, wobei man sich durch das vereinfachte Vorgehen die Berechnung des Winkels θ und der z -Koordinate erspart.

Das gleiche Vorgehen mit identischen Formeln zur Bestimmung der neuen Koordinaten haben auch Fieremans et. al. für ihre Monte-Carlo-Simulationen gewählt, bei denen sie richtungsabhängige Diffusionskoeffizienten für die Diffusion in einem

Bündel paralleler Fasern bei unterschiedlicher Packungsdichte ermittelt haben [57]. Als Werkzeug haben die Autoren die Software *MATLAB* verwendet. Für die vorliegenden Simulationen kam die freie Variante *GNU Octave* zum Einsatz.¹⁷ Ihr Vorteil liegt neben der freien Verfügbarkeit in der einfachen, auch interaktiven Bedienbarkeit und darin, dass sie gezielt für numerische Berechnungen optimiert ist. Der Kern aller verwendeten *Random Walk*-Simulationen besteht aus folgenden Zeilen in *Octave*:

```
while t<T
    t=t+tau;
    phi=rand(1,1)*2*pi;
    u=rand(1,1)*2-1;
    a=sqrt(1-u.^2);
    x=x+l*a.*cos(phi);
    y=y+l*a.*sin(phi);
    z=z+l*u;
```

Im Vorfeld des hier abgedruckten Auszugs aus dem Simulationsskript werden die Randbedingungen festgelegt. Die Sprunglänge l und Sprungdauer τ betragen jeweils eins. Die Anzahl der *Random Walker* wurde möglichst hoch gewählt. Sie betrug bei allen Simulationen mit Ausnahme der Varianten, bei denen die *Random Walker* den Kristalliten verlassen können, eine Million. Die Anzahl der Zeitschritte erwies sich mit 20 000 als sinnvoll gewählt, nach spätestens dieser Zeit traten keine nennenswerten Änderungen des Propagators mehr auf. Die Kantenlänge des Würfels, der den *Random Walk* begrenzt, wurde auf 100 festgesetzt. Das geschah in gewisser Weise willkürlich. Es ist klar, dass die Kantenlänge um etwa zwei Ordnungen größer gewählt werden müsste, wollte man das Verhältnis aus der tatsächlichen Sprungweite eines Wassermoleküls von mutmaßlich wenigen Ångström zur Kristallitgröße von einigen Mikrometern abbilden. Setzt man den Abstand zweier großer Käfige in der Kristallstruktur (≈ 10 nm) als Elementarschritt der Diffusion fest, muss man die Kantenlänge des Würfels immer noch um den Faktor zehn größer wählen, also auf 1000 festsetzen, um die Verhältnisse maßstäblich abzubilden. Letzteres ist versuchsweise geschehen. Die entsprechenden Simulationen verlangen dann 100-mal (10^2) mehr Zeitschritte, was durch eine verringerte Anzahl an *Random Walkern* in Teilen ausgeglichen wurde. Ein Vergleich brachte aber keine nennenswerte Abweichung zu der Konfiguration mit kleiner gewählter Kantenlänge, weshalb für alle folgenden Simulationen die Kantenlänge bei 100 belassen wurde.

Das vollständige Simulationsskript ist im Anhang 7.3.1 wiedergegeben. Dort wird auch ersichtlich, wie die *Random Walker* anfangs innerhalb des Würfels zufallsverteilt werden und wie durch Überprüfen aller sechs Oberflächen des Würfels dorthin gelangte *Random Walker* den jeweiligen Randbedingungen (Magnetisierungsverlust oder Reflexion) unterworfen werden. Ein wesentlicher Punkt der Simulation ist dann die Aufnahme des Propagators, zum ersten Mal – der Totzeit im Experiment

¹⁷ *GNU Octave* wurde seit 1988 ursprünglich für die Simulation chemischer Reaktionen entwickelt. <http://www.gnu.org/software/octave/> (Stand 6. 2. 2012).

entsprechend – nach 20 Zeitschritten, dann nach 24 und 29 Schritten und weiter in exponentiell anwachsenden Abständen bis zum letzten Mal nach 20 000 Schritten. Um die Entfernung zu ermitteln, die die *Random Walker* zu diesen Zeitpunkten zurückgelegt haben, werden in einem ersten Schritt die individuellen Verrückungen von der jeweiligen Startposition bestimmt. Sodann wird in Intervallen von der Breite einer Sprungweite gezählt, wie viele *Random Walker* sich wie weit von ihrer Startposition entfernt haben. Möglich sind in der vorgegebenen Struktur jeweils maximal 100 Schritte nach links oder nach rechts. Um einen Messwert genau in der Mitte der Verteilung bei $x = 0$ aufzunehmen, wurden insgesamt 201 Intervalle auf die Anzahl an *Random Walkern* untersucht.

Mit dem Erhalt der Propagators $P(x, t)$ zu verschiedenen Zeiten sind die eigentlichen Simulationen beschrieben. Es folgte jeweils eine Fouriertransformation. Dafür wurde der Propagator durch Nullen bis auf 8192 Punkte aufgefüllt. Die Umsetzung erfolgte ebenfalls mittels *Octave*, genauso wie das anschließende Umparametrisieren von $P(Q_{\text{var}}, t_{\text{fix}})$ zu $P(Q_{\text{fix}}, t_{\text{var}})$. Die letztgenannte Größe entspricht abgesehen vom fehlenden Einfluss der Relaxation gerade der in den Experimenten infolge eines Stimulierten Echos gemessenen Magnetisierung bei konstanter Evolutionszeit. Dementsprechend wurde exponentielle Abfälle der Form $e^{-Q^2 D t}$ an den Verlauf von $P(Q_{\text{fix}}, t_{\text{var}})$ angepasst und dadurch Q -abhängige Diffusionskoeffizienten ermittelt.

Simulationen in 2D und 3D

Die Ergebnisse werden im Detail in den nächsten Abschnitten vorgestellt und mit den experimentellen Resultaten verglichen. An dieser Stelle sei das Augenmerk auf einige Befunde gelenkt, die die Konsistenz der Simulationen belegen mögen. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass die ersten Simulationen versuchsweise noch in zwei Dimensionen stattfanden. Dabei entfällt natürlich die Problematik der auf einer Kugel gleichverteilten Zufallspunkte und es bedarf in jedem Simulationsschritt lediglich des Winkels φ als gleichverteilter Zufallszahl. In der Abbildung 4.24 werden die Ergebnisse der zwei- und dreidimensionalen Simulationen verglichen. Man erkennt bei dem zum gleichen Zeitpunkt ermittelten Propagator leichte Abweichungen zwischen den Simulationen. Wichtig ist aber, dass beide Simulationen übereinstimmend bei unbegrenzter Diffusion das korrekte Verhalten $\langle r^2 \rangle \sim t$ zeigen. Hervorzuheben ist ebenfalls das Verhalten bei eingeschränkter Diffusion: Die mittlere quadratische Verschiebung strebt hier nach langen Zeiten gegen einen konstanten Wert. Im Fall des dreidimensionalen *Random Walks* sind das 5000 Schrittweiten zum Quadrat. Diesen Wert erhält man aber gerade, wenn man den scheinbaren Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 2.111 $D_{\text{app}} = a^2/12$ mit der Kantenlänge $a = 100$ in die Beziehung $\langle r^2 \rangle = 6 D t$ einsetzt! Das Gleiche funktioniert auch für den zweidimensionalen Fall unter Verwendung der entsprechenden Beziehung $\langle r^2 \rangle = 4 D t$.

Zuversichtlich stimmt auch der Q -abhängige Verlauf des scheinbaren Diffusionsko-

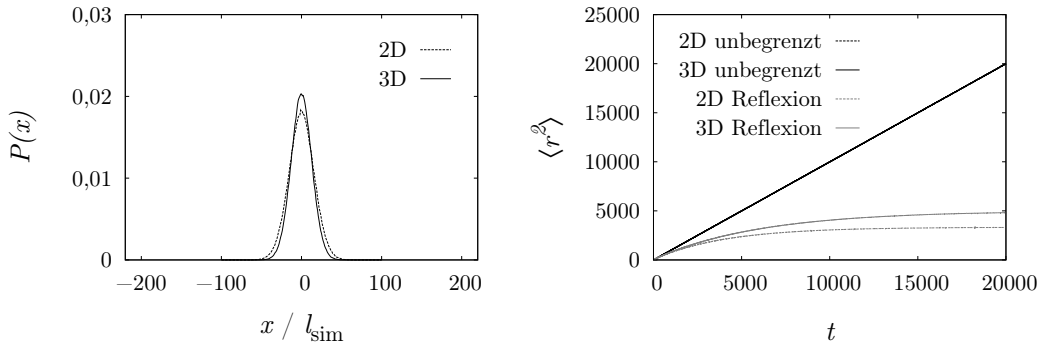


Abbildung 4.24: Die ersten Simulationen fanden versuchsweise in zwei Dimensionen statt, bevor dann später alle Simulationen in drei Dimensionen durchgeführt wurden, da sich geringe, aber doch substantielle Unterschiede ergeben hatten (s. a. Abb. 4.25). Die linke Grafik zeigt beispielhaft die Propagatoren unter identischen Bedingungen (Eine Million *Random Walker*, Kantenlänge 100, 566 Zeitschritte, Wahrscheinlichkeit für Magnetisierungsverlust am Rand 0,1) für einen zwei- und dreidimensionalen *Random Walk*. Interessant ist der Vergleich der beiden Fälle in der rechten Grafik: Ein jeweils gesondert konfigurierter Durchlauf erbrachte die mittlere quadratische Verschiebung für freie sowie für eingeschränkte Diffusion. Ohne eingrenzende Geometrie ergab sich sowohl für zwei- wie für dreidimensionale Diffusion eine Gerade der Steigung eins. Bei eingeschränkter Diffusion (vollständige Reflexion an den Wänden) strebt $\langle r^2 \rangle$ dagegen in beiden Fällen gegen einen konstanten Wert, der jeweils perfekt in Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage nach Gleichung 2.111 steht. Alle Größen sind in Einheiten der Simulationssprunglänge und -dauer angegeben.

effizienten, wie er sich aus den Simulationen gemäß dem oben dargestellten Vorgehen ergibt und in Abbildung 4.25 wiedergegeben ist: Da ist zunächst der Anstieg bei kleinem Q , der auf den ersten Blick einem ganz ähnlichen Verlauf folgt, wie er auch in den Experimenten beobachtet wurde. Der Abbildung zugrunde liegt eine Simulation mit begrenzter Diffusion und einer zehnprozentigen Wahrscheinlichkeit für Magnetisierungsverlust am Rand. Die Verläufe für andere Randbedingungen werden später noch vorgestellt und diskutiert werden. Ebenso wichtig ist aber der konstante Diffusionskoeffizient, der sich wie auch in den Experimenten für große Q ergibt. Der Wert von $1/4$ und $1/6$ für zwei- beziehungsweise dreidimensionalen *Random Walk* entspricht genau den Erwartungen. Die Abbildung offenbart aber auch, dass die zwei- und dreidimensionalen Simulationen einen geringfügig anderen Verlauf bei kleinem Q erzeugen.

Vor diesem Hintergrund wurden alle weiteren Simulationen ausschließlich für einen dreidimensionalen *Random Walk* durchgeführt. Der Zeitaufwand dafür ist erträglich: Tatsächlich scheint die Dauer der Simulation mit der Dimension der Bewegung zu skalieren. Auf dem verwendeten Rechner¹⁸ benötigt ein Zeitschritt bei einer Million

¹⁸Intel Core 2 Duo-Prozessor E8400 bei 3 GHz, 4 GB RAM. Die folgenden Zeitangaben beziehen

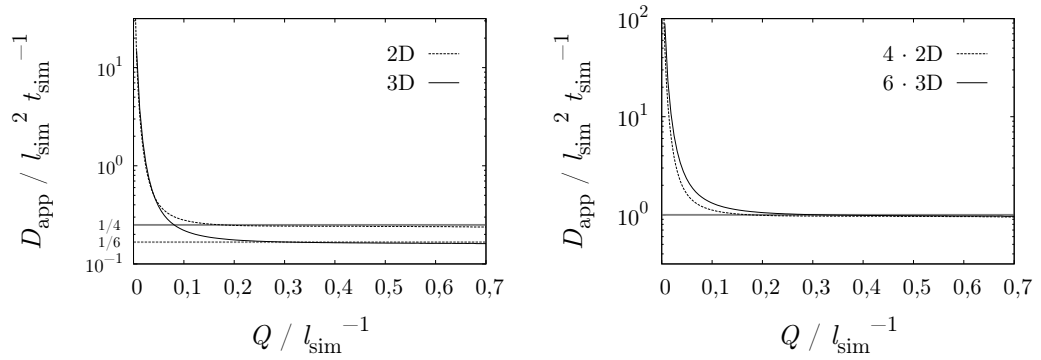


Abbildung 4.25: Eine Fouriertransformation erzeugt aus den simulierten Propagatoren $P(x, t)$ die Q -abhängige Größe $P(Q, t)$. Aufbauend auf einer größeren Anzahl dieser Datensätze bei verschiedenen Zeiten lassen sich daraus Verläufe bei konstantem Q zusammensetzen, an die jeweils die Funktion $e^{-Q^2 Dt}$ angepasst werden kann. Das Ergebnis ist in den linken Grafiken für einen zwei- und dreidimensionalen *Random Walk* wiedergegeben, unter der Randbedingung, dass die Magnetisierung mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,1 an der Wand verloren geht. Interessant sind zwei Befunde: Zum einen der Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten hin zu kleinen Q – genau wie in den Experimenten – und der konstante Verlauf bei großem Q , der belegt, dass hier freie Diffusion gemessen wurde. Die Werte $1/4$ und $1/6$ ergeben sich aus der Gleichung 2.74 beziehungsweise in Analogie dazu. Für die rechte Grafik wurden die Verläufe mit dem Faktor 4 (2D) beziehungsweise 6 (3D) multipliziert. Man erkennt Abweichungen im Q -abhängigen Verlauf, weshalb in der Folge alle Simulationen in 3D ausgeführt wurden.

Random Walkern in zwei Dimensionen 0,18s und in drei Dimensionen 0,25s. Das Herausschreiben des Propagators zu den ausgewählten Zeitpunkten nimmt etwa 50 s in Anspruch, so dass bei 20 000 Zeitschritten und 35 aufgezeichneten Propagatoren insgesamt eine Dauer von knapp zwei Stunden für eine vollständige Simulation veranschlagt werden muss.

Simulationen mit vielen Kristalliten

Am aufwändigsten gestaltete sich die Simulation unter der Randbedingung, dass die *Random Walker* den Kristalliten bei Erreichen der Oberfläche verlassen können. Das gilt hinsichtlich der Programmierung (Skripte im Anhang 7.3.2), aber dann auch hinsichtlich der Laufzeiten der Simulation. Aufwändig ist dabei vor allem die Bestimmung des neuen Kristalliten, in den ein *Random Walker* nach Verlassen des bisherigen Kristalliten eindringt.

Um den Vorgang überhaupt sinnvoll darstellen zu können, müssen einige Vereinfachungen angenommen werden: Die Kristallite werden weiterhin als Würfel dargestellt

sich auf diesen Rechner. Auch auf anderen Rechnern ist die Zeit für die dreidimensionale Simulation immer etwa um den Faktor $3/2$ verlängert.

und besitzen identische Abmessungen mit einer Kantenlänge von 100 Sprungweiten. Diese Würfel sind nicht nur monodispers, sondern weisen auch eine identische Orientierung im Raum auf. Wünschenswert wäre eine möglichst große Anzahl zufällig verteilter Kristallite, um die Situation in der Probe abzubilden. Tatsächlich besteht der Simulationsraum aus 1000 Würfeln und seine Größe ergibt sich aus der vorgegebenen Kristallitdichte. Anfangs wurde der Anteil des durch Kristallite in der Probe eingenommenen Volumens anhand von Elektronenmikroskopieaufnahmen auf 20 % geschätzt, woraus sich für den Simulationsraum eine Kantenlänge von 1711 Sprungweiten ergibt. Später wurde die korrekte Schüttdichte in einer der Proben durch Messung zu $0,9754 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Daraus berechnet sich, dass der Raum im NMR-Röhrchen zu etwa 47 % mit Zeolithkristallen ausgefüllt ist.¹⁹ Eine Schwierigkeit besteht nun darin, die Würfel entsprechend eng und doch zufällig zu verteilen, ohne dass sie sich gegenseitig oder den Rand des Simulationsraums überschneiden. Ohne Vorgabe einer gezielten Strategie bei der Zufallsverteilung gelingt das nur bis zu einem Füllgrad von 35 %. Füllt man dagegen den Simulationsraum in Nachahmung des tatsächlichen Einfüllvorgangs in mehreren Schritten bis auf sukzessive ansteigende Füllhöhen auf, wird immerhin ein Füllgrad von 40 % erreicht. Da sich nur sehr geringfügige Abweichung zwischen ansonsten identischen Simulationen bei 20- und 40-prozentigem Füllgrad ergaben, wurde der Versuch aufgegeben, den Simulationsraum zu noch höherem Grad auszufüllen.²⁰

Überschreitet ein *Random Walker* nun den Rand eines Würfels, so wird wie in den anderen Simulationen per Zufall entschieden, ob er zurück in den Würfel reflektiert wird. Andernfalls behält er seine Richtung bei und bewegt sich innerhalb des laufenden Zeitschritts so weit fort, bis er auf einen anderen Würfel trifft und dort eintritt (Abbildung 4.26). Erreicht der *Random Walker* statt eines Würfels den Rand des Simulationsraums, so wird er an einer zufällig bestimmten Position mit neuer Richtung zurück in den Simulationsraum geworfen. Die bis dahin zurückgelegte Entfernung von seinem Startpunkt wird bei der späteren Bestimmung des Propagators berücksichtigt. Die Begrenzung des Simulationsraums ist mit einer Problematik verbunden, die bei Betrachtung der Abbildung 4.27 verständlich wird: Durch die Vorgabe, dass die Würfel nicht über die Begrenzung hinausreichen dürfen, nimmt die Dichte der Würfel zum Rand hin sichtbar ab. Damit erhält der Raum aus den ansonsten zufällig verteilten Würfeln eine Struktur, die sich bei sehr langen Zeiten auch im Verlauf des Propagators wiederfindet: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit geht zum Rand des Simulationsraums hin auf null zurück. Das betrifft aber nur Bewegungen auf einer so großen Längenskala, dass die Q -abhängig bestimmten

¹⁹Die Dichte von vollständig (23,7 Molekülen pro Einheitszelle) wasserbefüllten NaA-Zeolithen beträgt $2,09 \text{ g/cm}^3$ [12]. Die Messung der Schüttdichte erfolgte freundlicherweise durch Frank Fischer.

²⁰Die aus den Simulationen bestimmten Q -abhängigen Diffusionskoeffizienten sind bis hinunter zu generalisierten Streuvektoren von 0,03 inversen Schrittlängen praktisch identisch. Erst bei kleinerem Q ergeben sich geringfügige Abweichungen. Vgl. Abb. 4.40 auf S. 219.

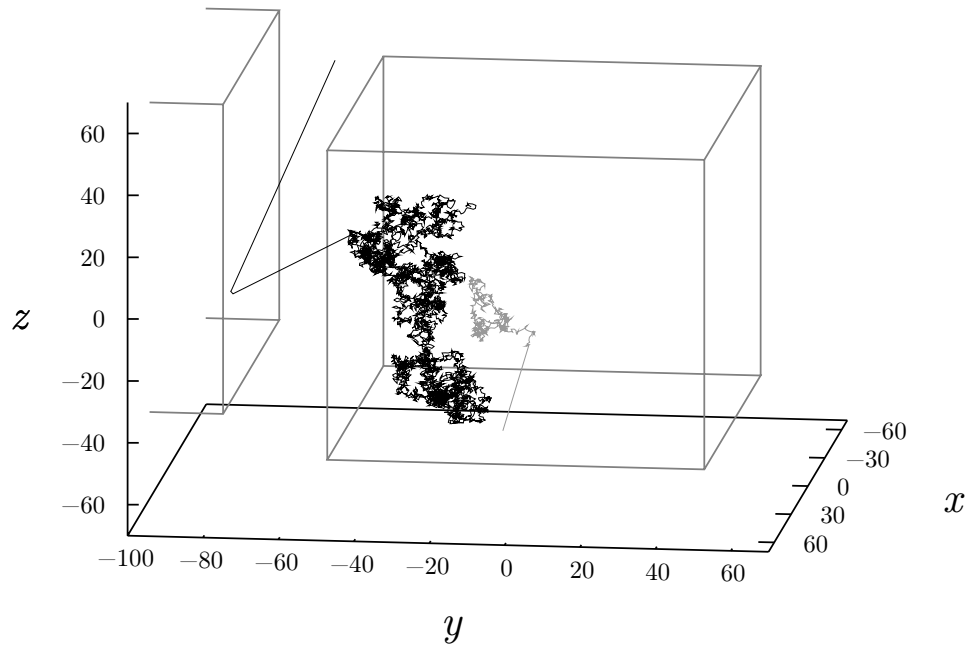


Abbildung 4.26: Ausschnitt aus den Trajektorien zweier *Random Walker*. Einer der *Random Walker* (schwarze Trajektorie) tritt nach 5645 Schritten aus dem Ausgangswürfel aus, flieg instantan in einen benachbarten Würfel, vollführt dort zwei Schritte und tritt mit dem dritten Schritt wieder aus diesem Würfel aus, um sich erneut auf die Reise zu machen. Die grau dargestellte Trajektorie des anderen *Random Walker* verlässt bereits nach 456 Schritten den Würfel und den hier dargestellten Ausschnitt des Simulationsraums.

Größen davon praktisch unbeeinflusst bleiben. Um ansonsten den Einfluss möglicher Strukturen innerhalb des Simulationsraums zu minimieren, wurde jede Simulation bei entsprechend reduzierter Anzahl an *Random Walkern* nacheinander in mindestens fünf verschiedenen, zufällig gefüllten Simulationsräumen durchgeführt.

Der Zeitaufwand der zuvor vorgestellten Simulationen wurde im Wesentlichen durch den eigentlichen *Random Walk* bedingt, das heißt die Erzeugung der Zufallszahlen und die trigonometrische Berechnung der neuen Position. Einen kleineren Anteil der Zeit nimmt die Überprüfung der Oberflächen des Würfels auf *Random Walker* in Anspruch. Bei dem nun untersuchten Szenario sind statt einem 1000 Würfel zu betrachten. Nicht alle davon enthalten jedoch auch *Random Walker*, so dass die Anzahl der zu überprüfenden Oberflächen reduziert werden kann. Nochmals zeitaufwändiger ist die Simulation des »freien Flugs« zwischen den Würfeln. Hierzu müssen für jeden einzelnen *Random Walker* die sechs Seiten aller Würfel daraufhin kontrolliert werden, ob sie auf der Flugbahn des *Random Walkers* liegen. Diese Berechnungen

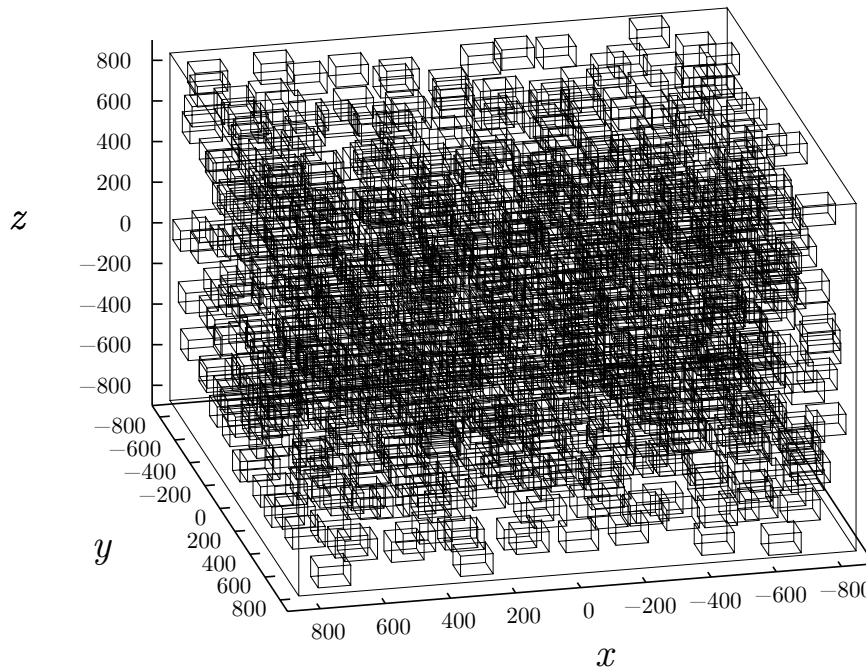


Abbildung 4.27: Die Abmessungen des dargestellten Simulationsraums ergeben sich aus der vorgegebenen Anzahl an würfelförmigen Kristalliten (hier 1000) und deren angenommener Dichte (hier 0,2). Die Abbildung macht eine Problematik der Simulation deutlich: Da kein Würfel über den Rand des Simulationsraums hinausragen soll, nimmt die Dichte der Würfel zum Rand hin zwangsläufig ab. *Random Walker*, die den Rand des Simulationsraums erreichen, werden an anderer Stelle zurück in den Simulationsraum geschickt. Das bedeutet aber letztlich, dass der *Random Walk* innerhalb eines periodisch strukturierten Volumens stattfindet. Diese Struktur des Simulationsraums ist später an den Propagatoren – wenn auch sehr schwach – ablesbar.

beanspruchen auf dem Vergleichsrechner für jeden *Random Walker* etwa 65 ms. Bei einer Million *Random Walkern* verlassen in jedem Zeitschritt zwischen 500 und 1500 ihren Würfel. Dementsprechend dauert ein Zeitschritt bis zu 100 s. Um nicht jedes Mal alle Würfel auf ein Eindringen des *Random Walkers* überprüfen zu müssen, wurde versucht, die Anzahl der infrage kommenden Würfel durch Berechnung ihres Abstandes von der Flugbahn zu reduzieren. Die Abstandsberechnung mithilfe des Kreuzproduktes nahm jedoch pro Würfel und Flugbahn 300 μ s in Anspruch, so dass der Zeitbedarf bei dieser Variante insgesamt sogar noch vergrößert worden wäre.

Bei einer Million *Random Walkern* hätte eine Simulation auf dem Vergleichsrechner mindestens 24 Tage gedauert. Die im Folgenden gezeigten Simulationen für die Variante mit »freiem Flug« wurden mit 200 000 *Random Walkern* durchgeführt, was

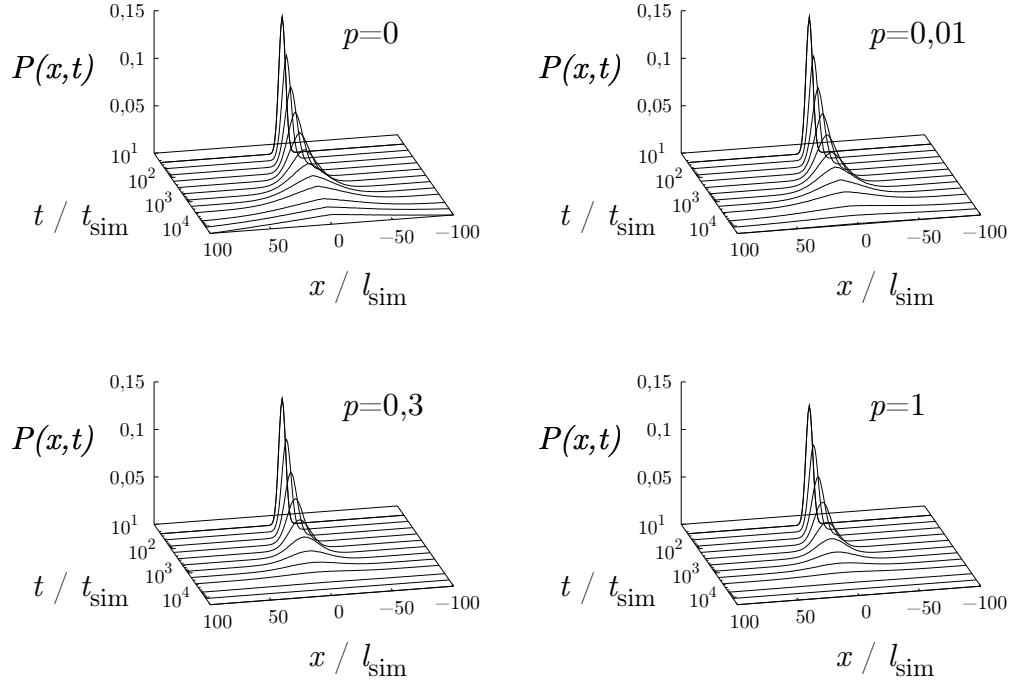


Abbildung 4.28: Ein Überblick über die simulierten Propagatoren $P(x,t)$ für den Fall vollständig reflektierender Wände ($p=0$, oben links) und unter Annahme von Magnetisierungsverlust am Rand mit der Wahrscheinlichkeit $p=0,01$, $p=0,3$ und $p=1$. Hier nicht gezeigt, aber simuliert wurde dieses Szenario auch für $p=0,6$; die folgende Abbildung 4.29 zeigt den Fall $p=0,1$.

die im Vergleich mit den anderen Simulationen sichtbar schlechtere Statistik erklärt.

4.5.2 Simulierte und experimentell bestimmte Propagatoren

Sichtbarer Ertrag der durchgeführten Simulationen sind die zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Propagatoren $P(x,t)$.²¹ Die Abbildung 4.28 zeigt einen Überblick über die zeitliche Entwicklung des Propagators für die zuvor beschriebenen Simulationsszenarien.

²¹An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass es sich bei der in den Simulationen ermittelten Größe $P(x,t)$ nicht um eine Wahrscheinlichkeitsdichte handelt, sondern um die Wahrscheinlichkeit, einen *Random Walker* nach einer Verrückung um x von seinem Ausgangsort innerhalb eines Intervalls von der Breite einer Sprungweite zu finden. Dadurch bedingt ist diese Größe dimensionslos, dementsprechend wurden auch die Grafiken gestaltet. Wenn die Größe $P(x,t)$ hier trotzdem als Propagator bezeichnet wird, dann geschieht das aus Gründen der sprachlichen Vereinfachung abweichend zur Einführung des Begriffs im Abschnitt 2.2.2.

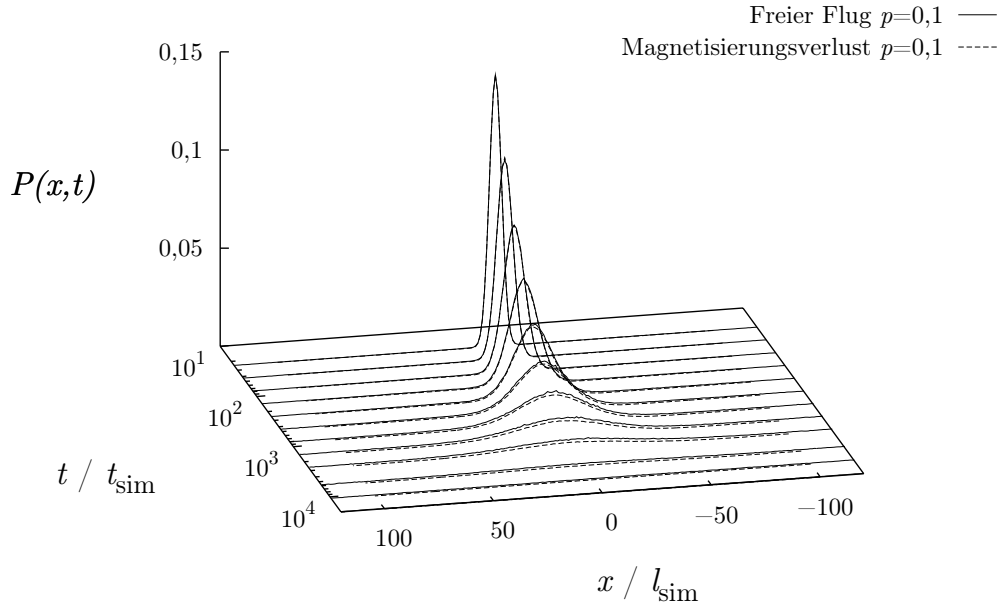


Abbildung 4.29: Wie in der vorherigen Abbildung ist der simulierte Propagator für verschiedene Zeiten über dem Ort aufgetragen. Mit durchgezogener Linie ist der Propagator für das Szenario dargestellt, dass die *Random Walker* den Würfel bei einem Wandkontakt mit einer Wahrscheinlichkeit von 10 % verlassen können (»Freier Flug«). Der gestrichelt gezeichnete Propagator steht für Magnetisierungsverlust am Rand mit derselben Wahrscheinlichkeit. Im ersten Fall betrug die Anzahl der *Random Walker* in der Simulation 200 000 anstelle von einer Million wie bei den anderen Simulationen. Das bedingt hier und in den folgenden Auftragnungen eine schlechtere Statistik für dieses Szenario.

Auf den ersten Blick mag man keinen Unterschied zwischen den Szenarien erkennen. Doch bei genauerer Betrachtung fällt beispielsweise auf, dass der Propagator nach langen Zeiten praktisch vollständig auf null abgefallen ist, sofern die *Random Walker* bei jedem Wandkontakt ($p = 1$) aus der Simulation ausscheiden. Offenbar hat nach 20 000 Zeitschritten annähernd jeder *Random Walker* einmal die Wand berührt. Im anderen Extrem, falls die *Random Walker* bei Wandkontakt zurück in den Würfel reflektiert werden ($p = 0$), bleibt das Integral über den Propagator notwendigerweise konstant. Nach vielen Zeitschritten ergibt sich hier ein dreieckiger Verlauf, so wie er im Kapitel 2.2.3 vorhergesagt und bereits in Abbildung 2.13 dargestellt wurde.

Wenn die Propagatoren für die genannten Szenarien sich derart ähneln, welchen Verlauf nimmt dann der Propagator in dem Fall, dass die *Random Walker* den ursprünglichen Würfel verlassen können und sich nach einem »Freien Flug« in einem anderen Würfel fortbewegen? In der Abbildung 4.29 ist $P(x, t)$ als Ergebnis einer

entsprechenden Simulation aufgetragen, gemeinsam mit derselben Größe für den Fall von Magnetisierungsverlust am Rand. Bei beiden zugrunde liegenden Simulationen betrug die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein *Random Walker* am Rand nicht reflektiert wird, zehn Prozent. In der gewählten Überblicksdarstellung sind sowohl der Verlauf wie die zeitliche Entwicklung der Propagatoren annähernd identisch. Man erkennt lediglich, dass der Propagator für die Simulation mit Magnetisierungsverlust bei allen Zeiten geringfügig unterhalb des anderen Propagators liegt. Die Erklärung liegt auf der Hand: Im ersten Fall scheiden die *Random Walker* bei einem Wandkontakt mit zehnprozentiger Wahrscheinlichkeit endgültig aus der Simulation aus, während im zweiten Fall nicht nur ein Verlassen, sondern auch ein Wiedereintritt in den Ursprungswürfel möglich ist.

Einen genaueren Vergleich ermöglicht die Darstellung der Propagatoren bei ausgewählten Zeiten in Abbildung 4.30. Hier sticht das abweichende Verhalten der Simulation mit vollständig reflektierenden Wänden ganz deutlich hervor. Dem charakteristischen Verlauf in der Form eines gleichschenkligen Dreieck ähnelt nach hinreichend vielen Schritten am ehesten die Simulation mit nur einprozentiger Wahrscheinlichkeit für Magnetisierungsverlust am Rand. In den anderen Fällen mit angenommenem Magnetisierungsverlust zeigen die Propagatoren den Verlauf einer Glockenkurve und unterscheiden sich dem Augenschein nach nur in der Intensität. Sichtbar wird in dieser Auftragung allerdings auch, in welcher Form das Szenario »Freier Flug« von den anderen abweicht: Nur bei dieser Simulation ergibt sich eine Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich die *Random Walker* weiter als 100 Schritte nach rechts oder links von ihrem Ausgangsort entfernen. Der Propagator geht also nicht bei ± 100 Schrittweiten auf null zurück, sondern zeigt für größere Strecken einen annähernd konstanten Wert: Alle Verrückungen sind möglich, der *Random Walker* kann sich in jeder Entfernung aufhalten, bleibt aber in der Simulation.

Ziel der Simulationen war es unter anderem, das Verhalten von Wassermolekülen an der Oberfläche eines Kristalliten zu untersuchen. Da nun Propagatoren für verschiedene Szenarien vorliegen, ist damit ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Propagatoren grundsätzlich ermöglicht. Um allerdings einen vergleichbaren Propagator $P(x, t)$ aus dem Experiment zu erhalten, bedarf es als Ausgangsbasis für eine räumliche Fouriertransformation eines Datensatzes, für den die Magnetisierung des Stimulierten Echos bei konstanter Mischzeit t_m und variabler Evolutionszeit τ aufgezeichnet ist. Entsprechende »Quermessungen« – abweichend vom üblichen Vorgehen, bei konstantem τ und damit klar definiertem Q zu messen, – wurden an der Probe NaBrY18 bei 245 K vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.31 wiedergegeben.

Dem Vergleich mit den Ergebnissen der Simulation steht dabei jedoch der Umstand entgegen, dass die Zerfälle der Magnetisierung nicht nur durch den Einfluss der Diffusion, sondern auch durch Relaxation bedingt sind. Die longitudinale Relaxation ist unproblematisch, sie stellt hier nur einen konstanten Faktor dar, der einfach korrigiert werden kann. Die transversale Relaxation vollzieht sich dagegen auf der

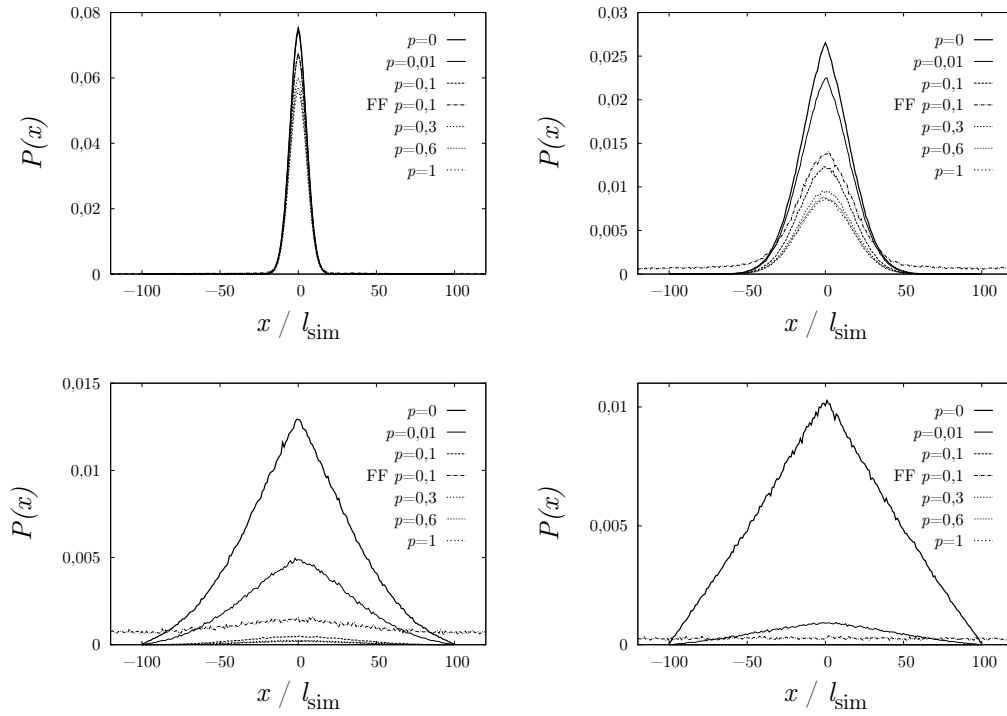


Abbildung 4.30: Die simulierten Propagatoren $P(x, t)$ für die verschiedenen Szenarien im direkten Vergleich: Links oben nach 95 Schritten, rechts daneben nach 1025 Schritten und in der unteren Reihe nach 7429 und nach 20000 Schritten. Dargestellt sind jeweils die Propagatoren für den Fall vollständig reflektierender Wände ($p=0$) sowie unter der Annahme von Magnetisierungsverlust am Rand mit der Wahrscheinlichkeit $p=0,01$ bis $p=1$. Mit »FF« ist der Fall bezeichnet, dass *Random Walker* mit einer Wahrscheinlichkeit von $p=0,1$ bei einem Wandkontakt den Würfel verlassen und nach einem »Freien Flug« in einen anderen Würfel eindringen. Nur hier ergibt sich eine Wahrscheinlichkeit für Verrückungen größer als 100 Schritte nach rechts oder links. Die dreieckige Form des Propagators bei perfekt reflektierenden Wänden und langen Zeiten entspricht der theoretischen Vorhersage wie in Abbildung 2.13 auf Seite 97.

gleichen Zeitskala, auf der auch durch Variation der Evolutionszeit die Diffusion gemessen wurde. Eine Korrektur gestaltet sich problematisch, denn der Relaxationsterm besteht aus einer Exponentialfunktion. Das bedeutet, für große Evolutionszeiten müssen die Messwerte durch sehr kleine Zahlen nahe null geteilt werden. In der Praxis, bedingt durch den statistischen Untergrund, führt eine solche Korrektur zu unphysikalisch großen Werten der korrigierten Magnetisierung bei großen Zeiten. Es wurden verschiedene Versuche unternommen, um diese Artefakte zu unterdrücken. Unter anderem wurden die T_2 -korrigierten Datensätze mit einer Exponentialfunktion multipliziert, deren Abklingkonstante größer als T_2 gewählt war, und damit hin zu

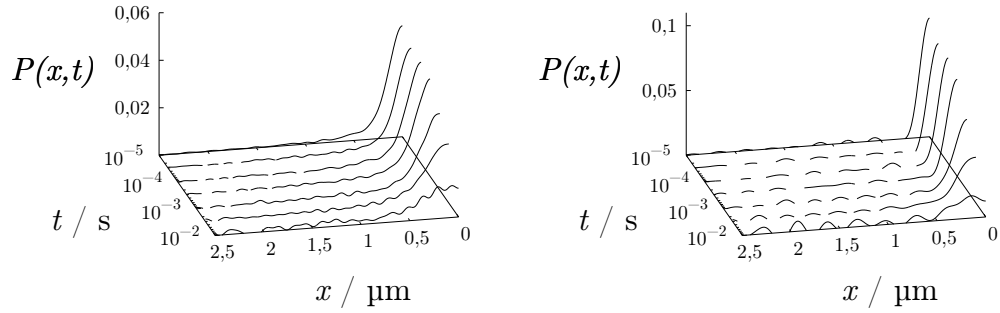


Abbildung 4.31: Die Propagatoren für die Diffusion von Wasser im Zeolithen NaBrY18 wurden mittels einer Fouriertransformation aus den bei konstanter Mischzeit und 245 K gemessenen Echozerfällen berechnet. Sie sind hier bereits mit der Breite eines Diskretisierungsintervalls von 20 nm multipliziert, um eine Vergleichbarkeit mit den Simulationen herzustellen. Für die rechts wiedergegebenen Propagatoren wurde außerdem vor der Fouriertransformation eine Korrektur hinsichtlich der Relaxationsterme durchgeführt. Die longitudinale Relaxation ist dabei unproblematisch. Sie führt nur zu einem konstanten Faktor. Die transversale Relaxation ändert sich jedoch mit der variablen Evolutionszeit. Eine T_2 -Korrektur bedeutet für große Zeiten eine Division durch Werte nahe null. Um daraus resultierende Komplikationen zu vermeiden, wurden die Daten nach der Korrektur bei 75 Punkten abgeschnitten und durch Nullen auf insgesamt 4096 Punkte aufgefüllt, ehe die Fouriertransformation durchgeführt wurde. Aus dem scharfen Abschneiden resultiert eine leichte Oszillation des Propagators bei langen Zeiten.

großen Zeiten geglättet. Letztlich hat es sich aber am sinnvollsten erwiesen, die Abfallkurven nach der T_2 -Korrektur zu einem Zeitpunkt scharf abzuschneiden, da die Magnetisierung ohnehin nahezu auf null abgefallen ist. Das entspricht gerade der Anwendung eines Rechteckfilters, aus dem dann allerdings in Folge der Fouriertransformation eine leichte Oszillation resultiert, die den experimentellen Propagatoren überlagert ist.

An dieser Stelle muss man eingestehen, dass sich diese Problematik bei der gepulsten Feldgradienten-NMR umgehen lässt, indem bei den zugrunde liegenden Diffusionsmessungen nicht die Evolutionszeit, sondern der Gradient g oder die Gradientenpulslänge δ – und damit ebenfalls Q – bei konstant gehaltener Mischzeit variiert wird. In diesem Fall besteht die T_2 - wie die T_1 -Korrektur nur aus einem konstanten Faktor. Jörg Kärger et. al. sind so beispielsweise vorgegangen, um die Propagatoren für die Diffusion von Ethan in den Zeolithen NaX und NaCaA zu bestimmen [106]. Sie konnten so für dieses System die einschränkende Geometrie des Kristalliten bei tiefen Temperaturen demonstrieren, während demnach bei höheren Temperaturen die Ethanmoleküle die Kristallite verlassen könnten. Dennoch ist auch das Vorgehen von Kärger et. al. in der genannten Arbeit problematisch: Denn als Ausgangsmaterial wurde die Echoabschwächung lediglich bei zehn verschiedenen Werten für

$(g\delta)^2$ bestimmt und dazwischen in großem Umfang auf insgesamt 512 Punkte linear interpoliert, um eine Fouriertransformation vornehmen zu können. Das stellt aber keine geringere Manipulation der Daten dar, als das hier vorgenommene Abschneiden der korrigierten Abfallkurven.²²

Um korrekte Propagatoren zu erzeugen, wurde die jeweilige Ausgabe der Fouriertransformation normiert, so dass sich als Integral über den Propagator eins ergibt, und anschließend durch die aufsummierte Breite aller Diskretisierungsintervalle geteilt.²³ Auf diese Weise erhält man tatsächlich eine Wahrscheinlichkeitsdichte, wie in der Definition des Propagators vorgesehen. Weil letztlich aber ein Vergleich mit den simulierten Propagatoren angestrebt war, musste aus der Wahrscheinlichkeitsdichte durch Multiplikation mit der Breite eines Diskretisierungsintervalls in der Simulation wiederum eine Wahrscheinlichkeit berechnet werden.

Dazu war es notwendig, den Diskretisierungsintervallen eine passende Breite zuzuordnen: Dies geschieht, indem die Kantenlänge eines Würfels in der Simulation mit der tatsächlichen Kristallitgröße – sei sie geschätzt oder aus Elektronenmikroskopieaufnahmen entnommen – gleichgesetzt wird. Im vorliegenden Fall wurde für die NaBrY-Zeolithe eine Größe von zwei Mikrometern angenommen, der 100 Sprunglängen für die Kantenlänge der Würfel in der Simulation gegenüberstehen. Demgemäß beträgt eine Sprunglänge und damit auch die Breite eines Diskretisierungsintervalls gerade 20 nm. Diese Zuordnung bildet die Basis der folgenden Vergleiche zwischen Simulation und Experiment.

Was lässt sich den experimentell bestimmten Propagatoren entnehmen? Die Abbildung 4.31 zeigt zunächst einen Rückgang der Wahrscheinlichkeit im Zentrum bei $x = 0$, und zwar unabhängig, ob die Propagatoren mit oder ohne T_2 -Korrektur betrachtet werden. Es gibt keinen Hinweis darauf, dass eingeschränkte Diffusion vorliegt: Die charakteristischen Zeichen vollständig eingeschränkter Diffusion, wie sie die Simulation in Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage ergeben hat, fehlen den gemessenen Propagatoren. Stattdessen verbreitert sich die Verteilung auf der Zeitskala von Millisekunden. Weitere Aussagen, insbesondere bei größeren Zeiten, sind dadurch erschwert, dass Oszillationen als Artefakte der Fouriertransformation die Propagatoren überlagern. Ein direkter Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Propagatoren muss sich deshalb auf kürzere Zeiten beschränken und kann nur unter dem bereits angedeuteten Vorbehalt erfolgen, dass sowohl der Betrag des Propagators als auch die Sprungweite auf einer Abschätzung beruhen.

²²Auch auf der Grundlage der umfassend vorliegenden SFG-NMR-Messungen bei konstantem Q – und damit leicht korrigierbarem T_2 -Einfluss – hätten sich durch Auswahl und Neuzusammensetzung entsprechende Datensätze $M(Q, t)$ erstellen lassen können. Davon wurde aber gerade wegen der Problematik der dann nötigen Interpolation Abstand genommen.

²³Strenggenommen setzt man durch dieses Vorgehen allerdings voraus, dass die Magnetisierung innerhalb des betrachteten Bereichs während der Messung erhalten bleibt, man widerspricht also den Annahmen in einem Teil der simulierten Szenarien. Die Beträge der berechneten Propagatoren sind somit nur unter diesem Vorbehalt zu betrachten.

4 Diffusion von Wasser in Zeolithen

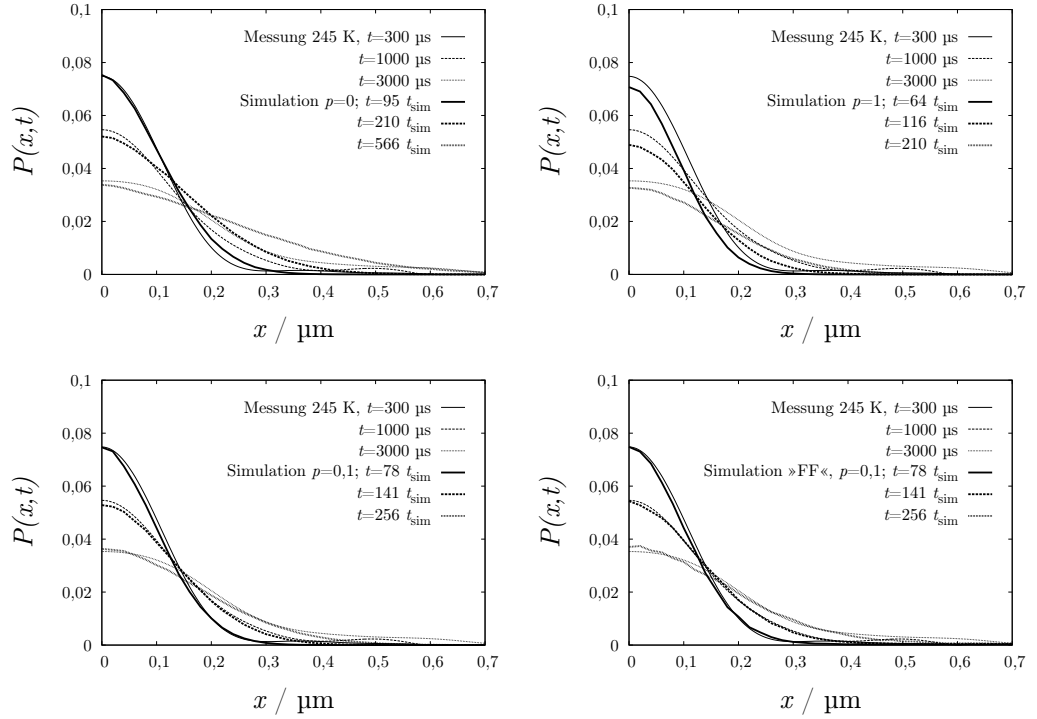


Abbildung 4.32: Vergleich der Propagatoren aus Simulation (breite Linien) und Experiment (dünne Linien). Die Propagatoren aus den Messungen an NaBrY18 wurden hinsichtlich der T_2 -Relaxation korrigiert. Der Betrag von $P(x, t)$ ergibt sich durch Multiplikation der aus der Fouriertransformation erhaltenen Wahrscheinlichkeitsdichte mit der Breite eines Diskretisierungsintervalls. Diese Breite entspricht einer Schrittweite l in der Simulation. Sie wurde abgeschätzt aus dem Vergleich zwischen der tatsächlichen Kristallitgröße (ca. $2 \mu\text{m}$) und den Abmessungen eines Würfels (Kantenlänge $100 l$). Danach gilt für die Schrittweite $l = 20 \text{ nm}$. Diese Umrechnung wurde auch zur Skalierung der x -Achse der Simulationsdaten genutzt. Zum Vergleich wurden jeweils passende Zeiten nach Augenmaß (gleicher Wert von $P(x = 0, t)$) ausgesucht. Da weder Simulationen noch Experimente bei beliebigen Zeiten vorliegen, stimmen die Beträge notwendigerweise nicht immer genau überein. Unverständlich ist das unterschiedliche Verhältnis der aufeinander folgenden Zeiten bei Simulation und Experiment. Davon abgesehen lässt sich für $p = 0,1$ und $p = 1$ eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Propagatoren feststellen. Das Szenario mit vollständigen reflektierenden Wänden ($p = 0$) passt dagegen weniger gut zu den experimentellen Daten. Zwischen den Szenarios Magnetisierungsverlust am Rand und »Freier Flug« (»FF«) zwischen den Kristalliten lässt sich wegen der vergleichsweise kurzen Diffusionszeiten nicht unterscheiden.

In der Abbildung 4.32 sind eine Auswahl an Propagatoren aus den Messungen an NaBrY18 bei 245 K gemeinsam mit den Ergebnissen aus verschiedenen Simulationen wiedergegeben. Dabei orientiert sich die Zuordnung von simulierten zu

experimentellen Propagatoren am Betrag des Propagators bei $x = 0$. Man erkennt, dass vollständig eingeschränkte Diffusion ($p = 0$) die experimentellen Befunde nicht erklären kann, so wie es sich bereits aus den vorhergehenden Auftragungen andeutete. Aus den anderen simulierten Szenarien resultieren dagegen Propagatoren, die ganz ähnliche Verläufe nehmen wie die experimentell ermittelten, ohne dass jedoch eine Unterscheidung zwischen den Fällen möglich wären. So zeigen insbesondere die Propagatoren, bei denen die *Random Walker* in der Simulation zu 90 % an den Wänden reflektiert werden, gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Ob jedoch die *Random Walker* mit einer Wahrscheinlichkeit von 10 % ihre Magnetisierung verlieren oder den Kristalliten verlassen, vermag dieser Vergleich nicht zu entscheiden. Dazu wären Gegenüberstellungen bei längeren Zeiten nötig, die aber aus dem Experiment nicht in hinreichender Qualität vorliegen.²⁴

Dass die Zuordnung von experimentellen und simulierten Propagatoren zueinander nicht völlig willkürlich ist, belegt folgende Überlegung: Mittels des intrakristallinen Diffusionskoeffizienten in NaBrY18 bei 245 K lässt sich die »Sprungdauer« für eine »Sprungweite« von 20 nm bei freier Diffusion zu 13,3 μs berechnen. Setzt man diese Zeit für die Simulationszeit t_{sim} ein, so erhält man in etwa gerade die Diffusionszeiten der Experimente. Nicht konsistent ist dagegen das Verhältnis der Zeiten zueinander, bei denen jeweils die Propagatoren bestimmt wurden: Wo bei den experimentellen Propagatoren ein Faktor drei beziehungsweise 10/3 vorgegeben ist, findet sich für die passenden Propagatoren aus der Simulation nur etwa ein Faktor zwei. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass bei der Normierung der experimentell ermittelten Propagatoren der Magnetisierungsverlust unbeachtet blieb. Würde man diesen Sachverhalt berücksichtigen, müssten die experimentellen Propagatoren jedenfalls schneller abfallen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Propagatoren aus Simulation und Experiment deutliche Gemeinsamkeiten zeigen. Das gilt nicht für das Szenario mit vollständig reflektierenden Wänden, das somit die experimentellen Befunde nicht zu erklären vermag. Weitergehenden Feststellungen alleine aufgrund der simulierten Propagatoren steht die unzureichende Qualität der experimentell bestimmten Propagatoren entgegen.

4.5.3 Simulierte und experimentelle Magnetisierungsverläufe

Wenn es Schwierigkeiten bereitet, aus den gemessenen Daten korrekte Propagatoren zu bestimmen, bleibt noch der umgekehrte Weg, um die Simulationen mit den experimentellen Befunden zu vergleichen: Nicht die durch Relaxation beeinflussten Magnetisierungsverläufe werden einer Fouriertransformation unterworfen, sondern die simulierten Propagatoren. Eine räumliche Fouriertransformation der bei

²⁴In der Simulation hebt sich das Szenario, bei dem die *Random Walker* den Würfel verlassen können, zwar deutlich von den anderen ab, allerdings erst bei Wahrscheinlichkeiten unter einem Promille. Das ist deutlich kleiner als die durch die Fouriertransformation bedingten Artefakte.

bestimmten Zeiten aufgenommenen Propagatoren $P(x_{\text{var}}, t_{\text{fix}})$ liefert zunächst ein $P(Q_{\text{var}}, t_{\text{fix}})$. Bei den Messungen des Stimulierten Echos wurde jedoch gezielt die Evolutionszeit τ und damit der Streuvektor Q konstant gehalten und stattdessen die Mischzeit variiert. Daher war es notwendig, im Anschluss an die Fouriertransformation entsprechende Datensätze $P(Q_{\text{fix}}, t_{\text{var}})$ neu zusammenzustellen. Da die Propagatoren in allen Simulationen bei 36 verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden, enthalten auch die neuen Datensätze Einträge bei 36 Zeitpunkten. Das Vorgehen wird auch anhand der Abbildung 4.33 verständlich, in der für verschiedene Simulationen sowohl die Verläufe von $P(Q_{\text{var}}, t_{\text{fix}})$ wie auch von $P(Q_{\text{fix}}, t_{\text{var}})$ aufgetragen sind.

Auf den ersten Blick weist das sich ergebende Raster Lücken auf. Sie sind in Teilen dadurch bedingt, dass in den Simulationen nicht zu allen Zeiten Propagatoren ermittelt wurden. Die entscheidenden Bereiche, innerhalb deren die Wahrscheinlichkeit überwiegend abfällt, werden jedoch erfasst.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Simulationen erscheinen aus der gezeigten Perspektive gering. Immerhin vermag man zu erkennen, dass auch hier bei den Simulation mit vollständig ($p=0$) oder annähernd ($p=0,01$) reflektierenden Wänden der Wert von $P(Q, t)$ nach größeren Zeiten weniger stark zurückgeht als bei Simulationen, die einen Magnetisierungsverlust bei Wandkontakt vorsehen. Deutlich werden diese Unterschiede am ehesten bei einem kleinen generalisierten Streuvektor Q , dementsprechend erscheint es sinnvoll, für die folgenden Vergleiche zwischen Experiment und Simulation Messungen bei kurzer Evolutionszeit und dementsprechend kleinem Q heranzuziehen.

Zuvor bedarf es jedoch einer Skalierung der simulierten Verläufe von $P(Q, t)$, sowohl im Hinblick auf die Zeiten als auch auf die generalisierten Streuvektoren. In der Abbildung 4.33 sind beide Größen in Einheiten aus der Simulation (Schrittdauer und inverse Schrittlänge) aufgetragen. Das Vorgehen bei der Skalierung folgt der bereits im vorherigen Abschnitt skizzierten Idee: Danach berechnet sich die Länge l_{sim} einer Schrittweite aus dem Vergleich der Abmessungen eines Würfels in der Simulation mit denen der Kristallite (Radius R_{exp}) in der jeweiligen Simulation. Und den entsprechenden Wert für die Schrittdauer in der Simulation erhält man unter Heranziehung des intrakristallinen Diffusionskoeffizienten D_{exp} der zu vergleichenden Messung:

$$l_{\text{sim}} = \frac{R_{\text{exp}}}{50} \quad t_{\text{sim}} = \frac{l_{\text{sim}}^2}{6 D_{\text{exp}}} \quad (4.12)$$

Die so ermittelten Skalierungsfaktoren unterscheiden sich notwendigerweise in Abhängigkeit von der Probe und den Messbedingungen.

Für die Abbildung 4.34, in der die Simulationen mit den Messungen an NaA verglichen werden, ergeben sich eine Sprunglänge $l_{\text{sim}} = 24 \text{ nm}$ und eine Sprungdauer $t_{\text{sim}} = 64 \text{ } \mu\text{s}$. Die zum Vergleich herangezogenen Simulationen stimmen in ihrem Wert für Q so weit wie möglich mit den Messungen überein. Wenn nun der gemessene

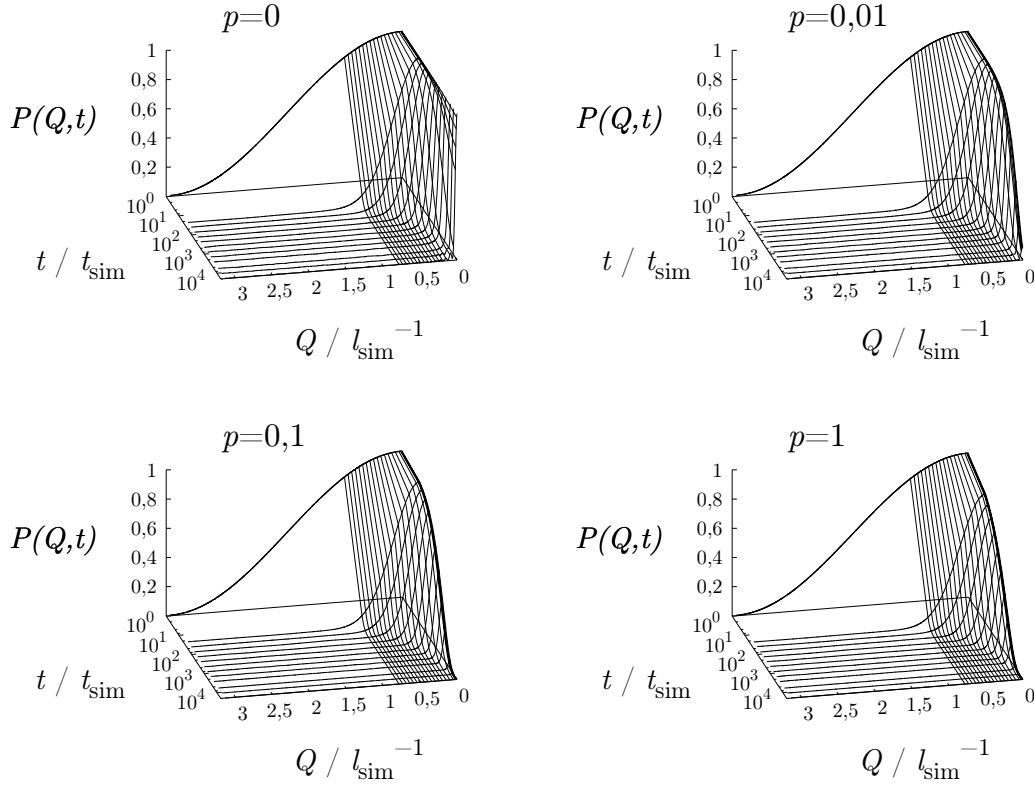


Abbildung 4.33: Durch eine räumliche Fouriertransformation erhält man aus den simulierten Propagatoren $P(x_{\text{var}}, t_{\text{fix}})$ die Größe $P(Q_{\text{var}}, t_{\text{fix}})$, die hier für vier verschiedene Simulationen mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit p für einen Magnetisierungsverlust bei Wandkontakt aufgetragen sind. Aus den Auftragungen geht auch hervor, wie man durch Umparametrisieren die Größe $P(Q_{\text{fix}}, t_{\text{var}})$ erhält, die im Folgenden mit den experimentellen Magnetisierungskurven verglichen werden soll. Auffälligster Unterschied zwischen den verschiedenen Simulation ist die Tatsache, dass aufgrund der einschränkenden Geometrie für $p=0$ und $p=0,01$ die Größe $P(Q, t)$ bei $Q=0$ innerhalb des betrachteten Zeitraums nicht auf null abfällt.

Magnetisierungszerfall und die simulierte Verlauf dennoch auf der Zeitachse voneinander abweichen, so liegt das zum kleineren Teil daran, dass Simulation und Experiment ein geringfügig anderes Q -abhängiges Verhalten zeigen, wie in den nächsten Abschnitten noch gezeigt und erklärt werden wird. Entscheidend ist jedoch für die vorliegende Auftragung, dass die T_1 -Relaxation absichtsvoll noch unkorrigiert blieb. So lassen sich die Unterschiede zwischen den verschiedenen Simulationen deutlicher erkennen: Man sieht, dass der simulierte Zerfall für das Szenario mit angenommenem Magnetisierungsverlust bei jedem Wandkontakt ($p=1$) deutlich flacher verläuft als die Zerfallskurve der Messwerte. Dagegen zeigen die Simulationen

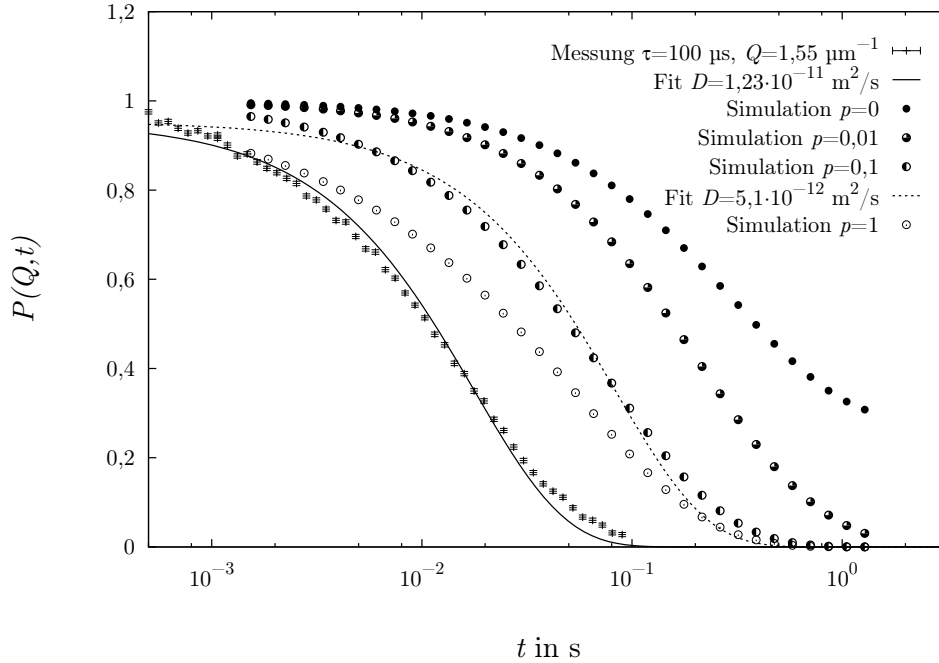


Abbildung 4.34: Hier sind die Verläufe von $P(Q, t)$ aus verschiedenen Simulationen (Kreise) gemeinsam mit den gemessenen Echozerfällen bei NaA und 263 K (Kreuze) aufgetragen. Nach den im Text vorgestellten Überlegungen wurden Simulationen mit ähnlichem Streuvektor Q ausgewählt und die Zeitachse mittels der nach der gleichen Überlegung berechneten Sprungdauer skaliert. Die T_2 -Relaxation wurde berücksichtigt, dass die experimentellen Zerfälle zusätzlich der T_1 -Relaxation unterliegen, blieb in dieser Auftragung jedoch unberücksichtigt. Die Simulationen für $p = 0$, $p = 0,01$ und $p = 1$ zeigen einen deutlich anderen Verlauf als die gemessene Magnetisierung. Dagegen weisen die simulierten Werte für $p = 0,1$ ganz ähnliche charakteristische Abweichungen von einem rein exponentiellen Abfall (Anpassungen) auf wie die gemessenen Werte.

beispielsweise bei $p = 0,1$ genau dieselben charakteristischen Abweichungen vom rein exponentiellen Zerfall, der jeweils durch die angepassten Kurven beschrieben wird, wie die Messwerte. Das ist ein sehr ermutigender Befund.

Doch wie gesagt: Für diese Auftragung blieb die longitudinale Relaxation unberücksichtigt, und da diese im vorliegenden Fall durch einen exponentiellen Abfall auf ganz ähnlicher Zeitskala ($T_1 = 38$ ms) beschrieben wird, können anhand der folgenden Auftragung 4.35, für die eine Korrektur um beide Relaxationsterme stattfand, praktisch keine Feststellungen mehr darüber getroffen werden, welche Simulation die Messung am besten wiedergibt.

Dass diffusions- und relaxationsbedingte Zerfälle so nahe beieinander liegen, ist

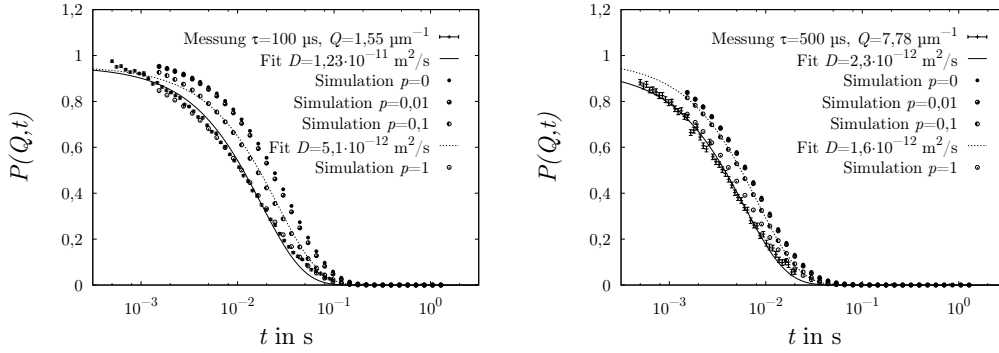


Abbildung 4.35: Im Unterschied zur Abbildung 4.34 wurden für diese beiden Auftragungen (NaA bei 263 K, links $\tau = 100 \mu\text{s}$, rechts $\tau = 500 \mu\text{s}$) sowohl die T_2 - als auch die T_1 -Relaxation berücksichtigt. Dass in der rechten Auftragung die gemessene Anfangsmagnetisierung im Vergleich zu den Simulationen stärker abgefallen ist, liegt am Term $(x + 2/3\tau)$, der bei großen τ zur Beschreibung der experimentellen Daten relevant wird. Nicht gezeigt sind der Übersichtlichkeit wegen die Kurven für die Simulationen $p = 0,3$, $p = 0,6$ und für das Szenario »Freier Flug«. Ohnehin erlauben es die gezeigten Auftragungen nach der T_1 -Korrektur nicht mehr, für die Diffusion in NaA eines oder mehrere Szenarien auszuschließen.

zum Glück ein Spezifikum dieser Probe. In der Abbildung 4.36 werden die Simulationen mit dem Verlauf der bei derselben Temperatur in der Probe NaBrY18 gemessenen Magnetisierung verglichen. Für diese Auftragung wurde bei den Simulationen bereits die transversale und die longitudinale Relaxation berücksichtigt. Und obwohl hier T_1 mit etwa 10 ms kürzer ist als in der Probe NaA, bleiben die gezeigten Zerfälle im Wesentlichen durch die nochmals deutlich schnellere Diffusion bedingt. Das hat zur Folge, dass sich für die Probe NaBrY18 auch noch unter Berücksichtigung der T_1 -Relaxation zwischen den Simulationen unterscheiden lässt: Erneut zeigen hier die Simulationen mit $p = 0,3$ und größer einen insbesondere bei kurzen Zeiten deutlich flacheren Verlauf als die Messwerte. Die gemessene Magnetisierung zerfällt in etwa zeitgleich wie in der Simulation für »Freien Flug«. Allerdings scheinen die Messwerte damit verglichen einem etwas flacheren Verlauf zu folgen, ähnlich der Simulation mit $p = 0,1$. Aus den Simulationen mit stärker reflektierenden Wänden ($p = 0,01$ und $p = 0$) resultieren dagegen Kurven, die bei kurzen Zeiten wiederum eher steiler verlaufen als die Messwerte. Die Unterscheidung zwischen den simulierten Szenarien wird in dieser Auftragung auch deshalb zumindest in Ansätzen ermöglicht, weil für den Vergleich gezielt eine Messung mit sehr kurzer Evolutionszeit ($\tau = 20 \mu\text{s}$) herangezogen wurde. Da allerdings die Skalierung der simulierten Verläufe entlang der Zeitachse von der betrachteten Kristallitgröße abhängig ist, sollte der Vergleich im Fall der Probe NaBrY18, deren Kristallitgröße nicht genau bekannt ist, nicht überbewertet werden.²⁵

²⁵Für die Abbildung 4.36 wurde eine Kristallitgröße (Kantenlänge) von $1,4 \mu\text{m}$ zugrunde gelegt.

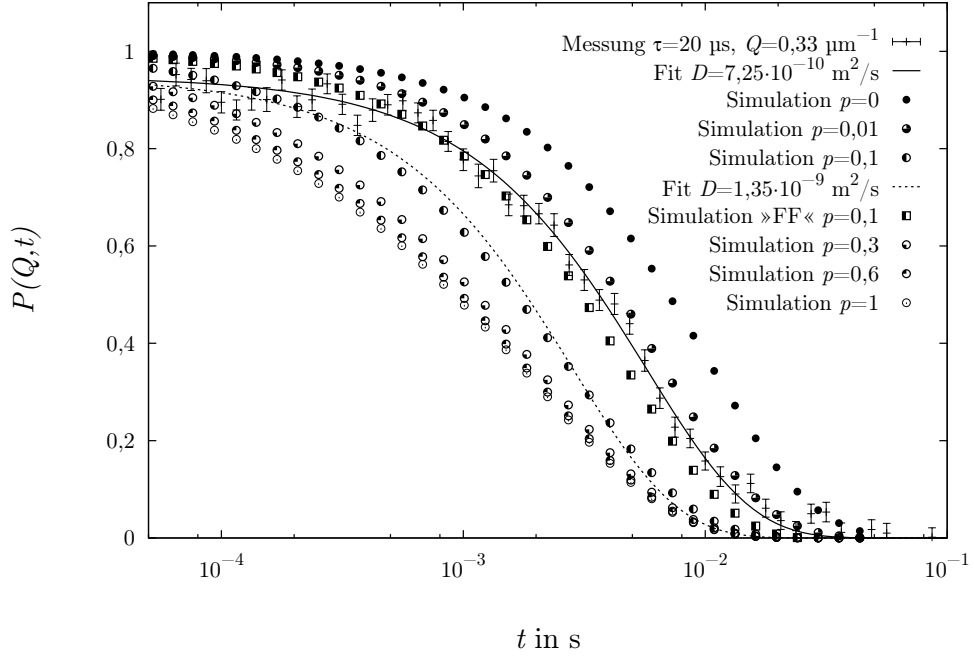


Abbildung 4.36: Gemeinsame Auftragung der gemessenen Magnetisierung in der Probe NaBrY18 bei 263 K sowie der Verläufe von $P(Q, t)$, wie sie sich aus den Simulationen ergeben. Hier sind die Simulationen für sämtliche Szenarien aufgetragen und der Vergleichbarkeit wegen um die T_1 - und T_2 -Relaxation korrigiert. Der generalisierte Streuvektor wurde absichtsvoll klein gewählt, damit die Unterschiede zwischen den Simulationen deutlich werden. Tatsächlich kann man hier die Szenarien mit $p \geq 0,3$ durch den flacheren Verlauf eher ausschließen, ebenso wie die Szenarien mit annähernd oder vollständig reflektierenden Wänden durch den eher steileren Verlauf von $P(Q, t)$. Die beiden simulierten Szenarien mit $p = 0,1$ kommen den Messwerten sehr nahe, ohne dass sich entscheiden ließe, ob die Wassermoleküle nun den Kristalliten verlassen oder nicht.

Eine kurze Evolutionszeit verhilft zu einer Messung bei kleinem Q , wo die Abweichungen der gemessenen Magnetisierung vom rein exponentiellen Abfall am deutlichsten sind. Unter den besonderen Bedingungen der Messung an der Probe NaX mit ihren großen Kristalliten führt dies dazu, dass für einen Vergleich nur die Messungen bei sehr kleinem Gradienten im Streufeld eines homogenen Magneten herangezogen werden konnten. Diese Messungen sind aber bei kurzem τ von Artefakten überlagert.²⁶ Das ist bedauerlich, da die Messung ansonsten ausgesprochen

Das beruht auf dem im folgenden Abschnitt 4.5.4 unternommenen Vergleich der simulierten und experimentellen Verläufe von $D(Q)$.

²⁶Die besonders hin zu kurzen Zeiten sichtbaren Stufen im Verlauf der gemessenen Echomagnetisie-

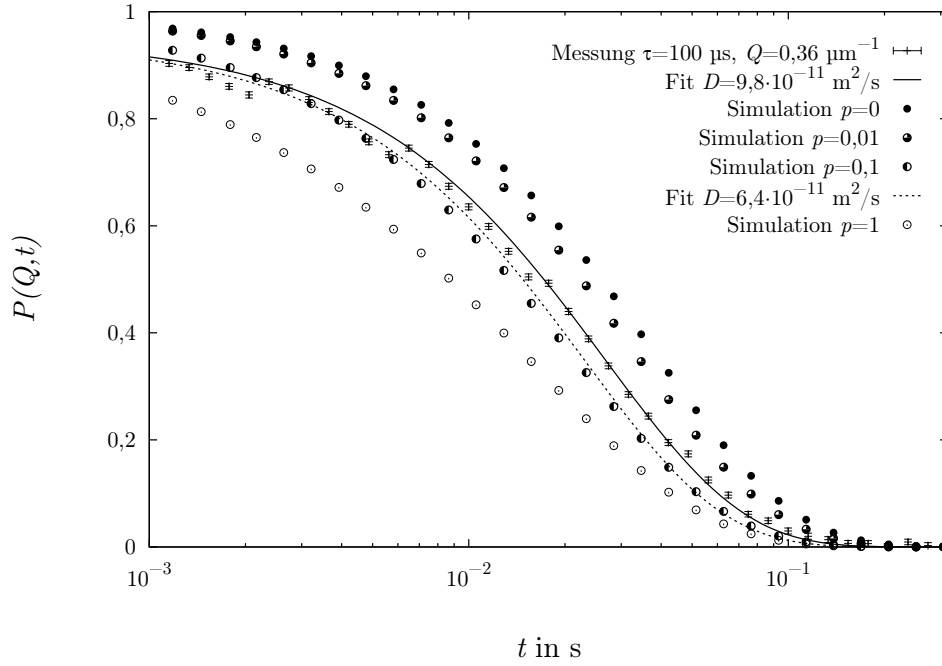


Abbildung 4.37: Wie in der vorherigen Auftragsung für NaBrY18 wurde auch für den Vergleich der Simulationen mit dem Magnetisierungsabfall in der Probe NaX bei 263 K ein gezielt kleiner generalisierter Streuvektor Q gewählt. Die Messung hierfür fand dementsprechend bei einem Gradienten von nur 13,6 T/m und einer Evolutionszeit von 100 μs statt. Die Verläufe von $P(Q, t)$ aus den Simulationen wurden um die Relaxationsterme korrigiert. weiterhin wurde für ihre Skalierung ein effektiver Kristallradius von 4,5 μm angenommen. Eine Begründung hierfür folgt im Abschnitt 4.5.4. Die Simulationen für $p=0,1$ zeigen nahezu den gleichen Verlauf wie die gemessene Magnetisierung, sieht man von den offensichtlichen Artefakten der Messwerte bei kurzen Zeiten ab.

gut durch die Simulation mit $p=0,1$ wiedergegeben wird. Jedenfalls zeigt sich auch hier, dass die Simulationen mit größerer und kleinerer Wahrscheinlichkeit für einen Magnetisierungsverlust am Rand mit der Messung weniger gut vereinbar sind.

Während sich also für die Probe NaX, bestehend aus speziell synthetisierten, einheitlich großen Kristalliten eine sehr guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment feststellen lässt, trifft dies nicht für die Probe NaY zu, wie die

rung resultieren daraus, dass die Aufnahme der Messwerte nicht in einem Durchgang – bei einer Mischzeit nach der anderen – erfolgte, sondern in mehreren (hier: acht) Durchgängen. Vermutlich durch eine unerwünschte Temperaturänderung – innerhalb der Probe oder mit Auswirkungen auf die Verstärkerelektronik – kam es hier während der Messung zu einer Verringerung des aufgenommenen Signals.

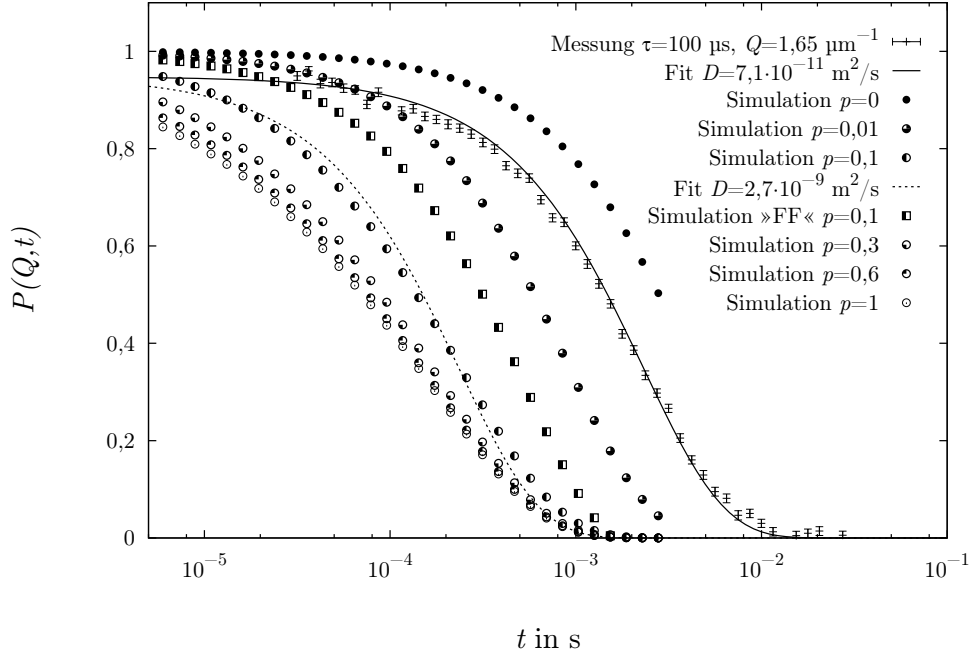


Abbildung 4.38: Beim Vergleich zwischen dem bei 263 K gemessenen Magnetisierungszerfall in der Probe NaY und den aus den Simulationen ermittelten Verläufen von $P(Q, t)$ fällt die starke Abweichung auf der Zeitachse auf. Sie ist zum einen dadurch begründet, dass die longitudinale Relaxation, um die auch hier korrigiert wurde, in der speziellen Konstellation von geringem Einfluss auf die simulierten Verläufe ist. Zum anderen weist die Probe besondere Eigenheiten auf, die im Abschnitt 4.5.4 thematisiert werden und die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment bei kleinem Q erklären. Wie für die anderen Proben kann man auch für NaY die Szenarien mit $p \geq 0,3$ durch ihren flacheren Verlauf eher ausschließen.

Abbildung 4.38 demonstriert. Der experimentelle Magnetisierungsabfall erfolgt hier auf einer um eine Größenordnung längeren Zeitskala. Diese deutliche Abweichung wird sich erneut in der Q -abhängigen Auftragung des Diffusionskoeffizienten im nächsten Abschnitt 4.5.4 zeigen. Dort wird auch ein Erklärungsversuch unternommen. Hintergrund ist die hohe Polydispersität dieser kommerziellen Zeolithe. Doch nichtsdestotrotz zeigen sich auch bei dieser Probe übereinstimmend in Experiment und Simulation dieselben charakteristischen Abweichungen vom rein exponentiellen Zerfall. Und selbst hier lässt sich aufgrund des Vergleichs zumindest die Aussage treffen, dass die Simulationen mit $p \geq 0,3$ die Messungen schlechter zu erklären vermögen als die übrigen Simulationen.

Insgesamt darf man nach dem Vergleich zwischen simulierten $P(Q, t)$ und gemes-

senem Magnetisierungsverläufen festhalten, dass die Oberfläche der Kristallite für die Wassermoleküle keine einfache Barriere ist, die sie lediglich am Austritt hindern würde. Vielmehr muss man davon ausgehen, dass die Moleküle ihre Magnetisierung an der Oberfläche verlieren oder dass sie den Kristalliten verlassen. Welche von diesen Alternativen zutrifft, lässt sich nicht entscheiden. Wohl aber lässt sich sagen, dass dies nicht bei jedem Kontakt mit der Oberfläche geschieht.

4.5.4 Q -Abhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten

Simulierte Verläufe von $D(Q)$

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Erklärung des Anstiegs des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} hin zu kleinen generalisierten Streuvektoren Q . Die *Random Walk*-Simulationen haben nun mit den Propagatoren $P(x, t)$ und der daraus ermittelten Größe $P(Q, t)$ die nötige Basis bereitgestellt, um auch den Q -abhängigen Verlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten nachzuvollziehen. Dazu wurden für alle simulierten Szenarien bei jeweils über einhundert verschiedenen Streuvektoren die Funktion $S(t) = S_0 e^{-Q^2 D t}$ den Verläufen von $P(Q, t)$ durch Skripte automatisiert angepasst.

Die Abbildungen 4.39 und 4.40 zeigen das Ergebnis dieser Anpassungen. In der ersten Abbildung ist der scheinbare Diffusionskoeffizient für die Simulationen aufgetragen, bei denen der *Random Walker* bei jedem Wandkontakt mit einer Wahrscheinlichkeit p aus der Simulation ausscheidet, das heißt übertragen auf die Wassermoleküle im Kristalliten seine Magnetisierung verliert. In allen Fällen ergibt sich hin zu großen Q ein konstanter Diffusionskoeffizient, dessen Wert in Übereinstimmung mit den Überlegungen in Abschnitt 4.5.1 bei etwa $1/6$ liegt. Geringfügige Abweichungen nach unten oder oben sind vor dem Hintergrund der bei großem Q zunehmenden, hier der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigten Fehlerbalken zu sehen, die aus dem Umstand resultieren, dass in diesem Bereich nicht mehr der vollständige Abfall für die Anpassung zur Verfügung steht. Bei kleinem Q , unterhalb von etwa $0,3$ inversen Sprunglängen, steigt der scheinbare Diffusionskoeffizient dann zunehmend an, ganz so wie das in den experimentellen Verläufen beobachtet wurde. Das gilt allerdings nur für die Simulationen mit einer Wahrscheinlichkeit p zwischen $0,1$ und eins. Sie unterscheiden sich in dieser Auftragsung kaum. Dahingegen fällt die Simulation mit $p = 0,01$ von kleinen Q her kommend wesentlich steiler auf einen Wert kleiner als $1/6$ ab, um dann hin zu großen Q wieder leicht anzusteigen. Ein solches Verhalten wurde als Ergebnis der Experimente nie beobachtet.

Einen Sonderfall stellt die Simulation mit $p = 0$, also mit vollständig reflektierenden Wänden dar: Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, fällt $P(Q, t)$ bei dieser Simulation und kleinem Q nicht mehr auf null ab. Das macht in diesem Bereich die Anpassung einer einfachen Exponentialfunktion zunehmend schwierig. Dementsprechend sind in der Abbildung 4.39 nur die Ergebnisse der Anpassungen

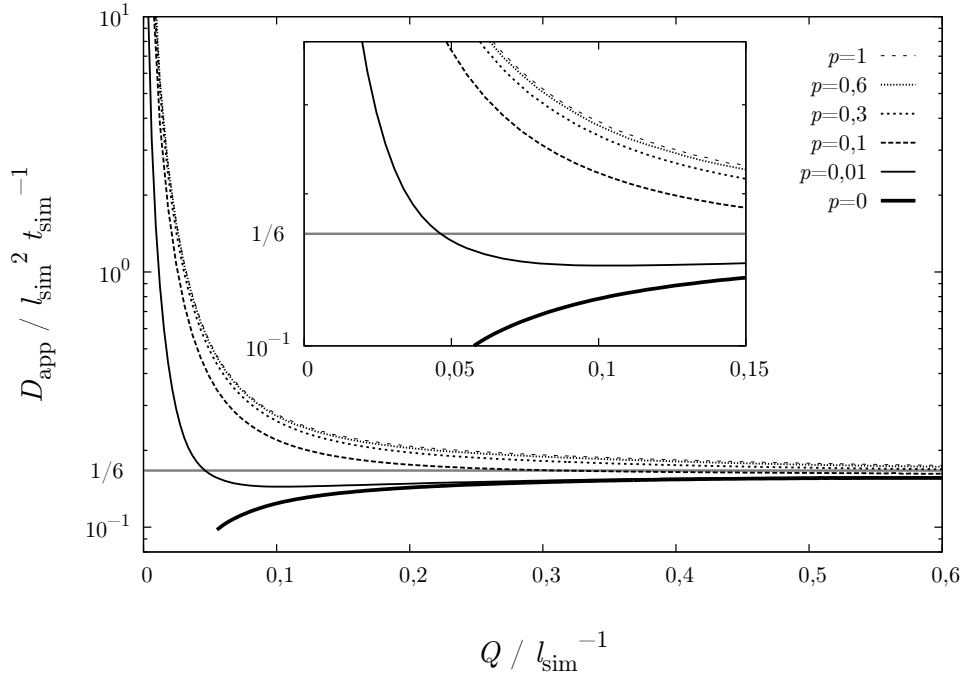


Abbildung 4.39: Die Verläufe von $D_{\text{app}}(Q)$ sind das Ergebnis von automatisierten Anpassungen einer Exponentialfunktion an die Abfallkurven $P(Q, t)$, die aus der Fouriertransformation der simulierten Propagatoren entstanden sind. Für die Szenarien mit Magnetisierungsverlust bei Wandkontakt mit einer Wahrscheinlichkeit p zwischen 0,3 und 1 ergibt sich praktisch derselbe Verlauf. Der scheinbare Diffusionskoeffizient nähert sich von oben dem Wert von $1/6 \cdot l_{\text{sim}}^2 / t_{\text{sim}}$. Für Magnetisierungsverlust mit zehnprozentiger Wahrscheinlichkeit liegt der Verlauf nur wenig tiefer. Deutlich verändert dagegen der Verlauf für $p = 0,01$: $D_{\text{app}}(Q)$ fällt hier bei kleinem Q viel stärker ab und nähert sich dann von unten dem Wert von $1/6 \cdot l_{\text{sim}}^2 / t_{\text{sim}}$. Da $P(Q, t)$ für das Szenario mit vollständig reflektierenden Wänden bei kleinen Q nicht auf null abfällt, lassen sich hier überhaupt erst für größere Werte von Q scheinbare Diffusionskoeffizienten ermitteln.

für $Q \geq 0,05 \cdot l_{\text{sim}}^{-1}$ wiedergegeben. Der scheinbare Diffusionskoeffizient nähert sich in diesem Fall von unten her dem Wert von $1/6$ an. Um die Verläufe von $P(Q, t)$, bei denen der Abfall auf ein Plateau erfolgt, wiedergeben zu können, wurde die anzupassende Exponentialfunktion um einen Summanden als Parameter ergänzt. Aus diesen Anpassungen ergibt sich ein scheinbarer Diffusionskoeffizient, der sich ebenfalls bei großen Q von unten dem Wert von $1/6$ annähert. Für $Q \leq 0,05 \cdot l_{\text{sim}}^{-1}$ jedoch ergibt sich unter diesen Umständen wiederum ein sehr starker Anstieg des Diffusionskoeffizienten. An dieser Stelle sei angemerkt, dass Frey et. al. aus der Leipziger Gruppe aufgrund numerischer Berechnungen der Echoabschwächung zu

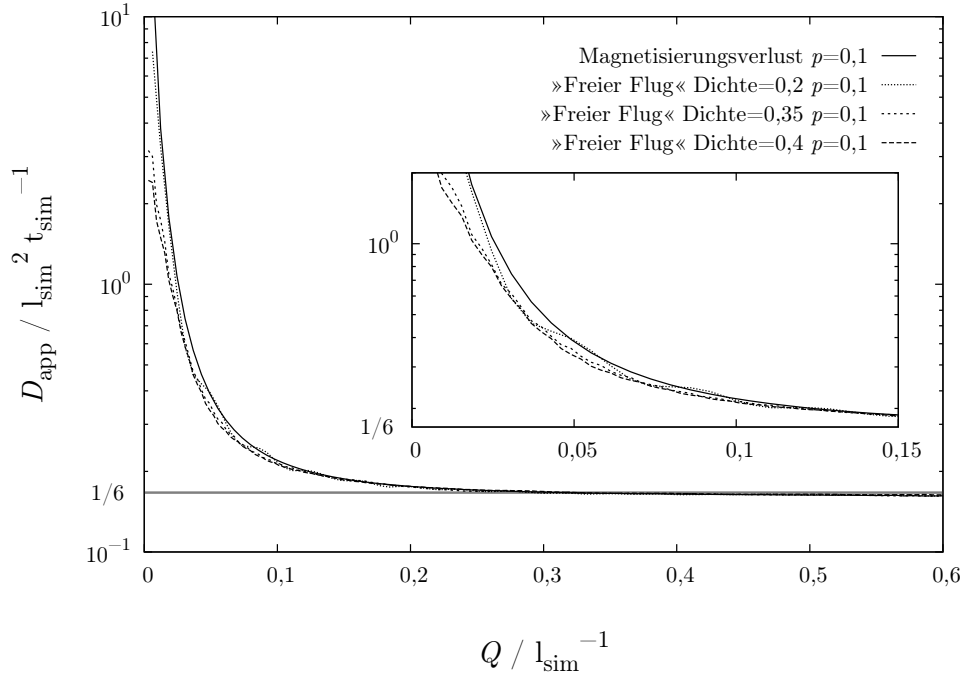


Abbildung 4.40: Vergleich der simulierten Verläufe von $D(Q)$ für die Szenarien »Freier Flug« und Magnetisierungsverlust am Rand mit jeweils zehnprozentiger Wahrscheinlichkeit. Für den Fall, dass die *Random Walker* die Würfel (Kantenlänge immer $100 l_{\text{sim}}$) verlassen können, unterscheiden sich die Szenarien in der Dichte, mit der die Würfel den gesamten Simulationsraum füllen. Ist der Simulationsraum nur zu 20 % mit Würfeln gefüllt, erkennt man leichte Oszillationen im Verlauf von $D(Q)$ bei kleinem Q . Sie sind vermutlich eine Folge des begrenzten Simulationsraums, dessen Struktur sich hier widerspiegelt.

der Vorhersage gelangen, dass der scheinbare Diffusionskoeffizient für lange Beobachtungszeiten absinkt, und zwar sowohl bei vollständig reflektierenden wie bei adsorbierenden Wänden [62]. Dieses Ergebnis widerspricht offensichtlich sowohl den hier vorgestellten Experimenten wie den Simulationen.

In den zuvor gezeigten Auftragungen von $P(Q, t)$ hat sich kein substantieller Unterschied zwischen den Simulationen ergeben, bei denen angenommen wurde, dass die *Random Walker* bei einem Kontakt mit der Oberfläche des Würfels entweder aus der Simulation ausscheiden, oder aber einen »freien Flug« in einen anderen Würfel vollziehen. Die Abbildung 4.40 zeigt, dass dies auch für die Auftragung von $D_{\text{app}}(Q)$ gilt: Bei einer Wahrscheinlichkeit von 10 % dafür, dass ein *Random Walker* bei einem Oberflächenkontakt nicht einfach zurück in den Würfel reflektiert wird, ergibt sich in allen gezeigten Fällen ein sehr ähnlicher Verlauf. Dies belegt auch, dass es vergleichsweise irrelevant ist, wie groß die Dichte der Würfel in der

Probe	$d_{\text{Krist.}}$	$R_{\text{Krist.}}$	$l_{\text{sim}} = \frac{R_{\text{Krist.}}}{50}$	D_{exp} in m^2/s	$t_{\text{sim}} = \frac{l_{\text{sim}}^2}{6 D_{\text{exp}}}$
NaA	0,5 μm	0,25 μm	5 nm	$1,5 \cdot 10^{-12}$ (263 K)	2,78 μs
	1,2 μm	0,6 μm	12 nm	$1,5 \cdot 10^{-12}$ (263 K)	16 μs
	2,4 μm	1,2 μm	24 nm	$1,5 \cdot 10^{-12}$ (263 K)	64 μs
NaX	4,5 μm	2,25 μm	45 nm	$1 \cdot 10^{-11}$ (263 K)	33,8 μs
	30 μm	15 μm	300 nm	$1 \cdot 10^{-11}$ (263 K)	1,5 ms
NaBrY	ca. 1,4 μm	ca. 0,7 μm	ca. 14 nm	$1,5 \cdot 10^{-11}$ (263 K)	2,17 μs
				$4,5 \cdot 10^{-12}$ (245 K)	7,26 μs
NaY	0,5 μm	0,25 μm	5 nm	$3 \cdot 10^{-11}$ (263 K)	139 ns
	2 μm	1 μm	20 nm	$3 \cdot 10^{-11}$ (263 K)	2,22 μs
	5 μm	2,5 μm	50 nm	$3 \cdot 10^{-11}$ (263 K)	13,9 μs

Tabelle 4.3: Übersicht über die sich aus dem Vergleich zwischen der Kantenlänge der Würfel in der Simulation ($100 l_{\text{sim}}$) und den Abmessungen der Kristallite in den Proben sowie aus dem gemessenen Diffusionskoeffizienten bei großem Q ergebenden Sprunglängen l_{sim} und Sprungdauern t_{sim} , die im Folgenden der Skalierung der Simulationen dienen.

Simulation gewählt wird. Allein eine geringe Oszillation im Verlauf von $D_{\text{app}}(Q)$, die praktisch nur in der Ausschnittsvergrößerung sichtbar wird, deutet als Artefakt auf die Struktur des Simulationsraums hin.

Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit die aus den Simulationen entstammenden Verläufe von $D_{\text{app}}(Q)$ tatsächlich mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Dazu ist es erneut notwendig, die Ergebnisse aus den Simulationen korrekt zu skalieren. Das Vorgehen hierbei entspricht genau den bisherigen Überlegungen, die auf dem Vergleich der Abmessungen der Würfel in der Simulation mit denen der Kristallite in der Probe beruhen. Demnach gelten auch hier die in der Gleichung 4.12 auf Seite 210 wiedergegebenen Zusammenhänge. Daraus ergeben sich nun für die verschiedenen Proben – und je nach angenommener Kristallitgröße – unterschiedliche Werte für die Sprunglänge l_{sim} und die Sprungdauer t_{sim} in der Simulation. Die Tabelle 4.3 gibt darüber einen Überblick.

Mittels der so erhaltenen Werte für die Sprunglänge l_{sim} und die Sprungdauer t_{sim} lassen sich schließlich auch der scheinbare Diffusionskoeffizient und der generalisierte Streuvektor entsprechend skalieren. Aus den gleichen Überlegungen wie oben folgt für diese Größen:

$$D_{\text{skal}} = D_{\text{sim}} \frac{l_{\text{sim}}^2}{t_{\text{sim}}} \quad Q_{\text{skal}} = \frac{Q_{\text{sim}}}{l_{\text{sim}}} \quad (4.13)$$

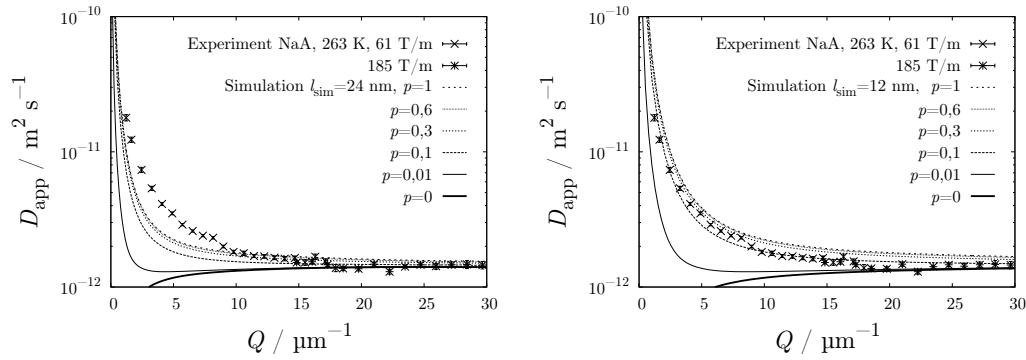


Abbildung 4.41: Simulierte (Linien) und experimentell bestimmte (Punkte) Verläufe von $D(Q)$ für die Probe NaA im Vergleich, links unter der Annahme von Kristalliten mit $2,4\ \mu\text{m}$ Kantenlänge, rechts für Kristallite mit $1,2\ \mu\text{m}$ Kantenlänge.

Verlauf von $D(Q)$ bei NaA

Die umfangreichsten Diffusionsmessungen fanden an den vollständig wasserbefüllten NaA-Zeolithen statt. Die Ergebnisse der Messungen wurden im Detail im Kapitel 4.2.2 vorgestellt. In der Abbildung 4.41 wird nun der Q -abhängige Verlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten aus den Messungen bei einer von Temperatur $263\ \text{K}$ mit dem aus der Simulation verglichen.

In der ersten Auftragung wurde für die notwendige Skalierung des simulierten Verlaufs eine Kristallitgröße (Kantenlänge) von $2,4\ \mu\text{m}$ angenommen, das entspricht

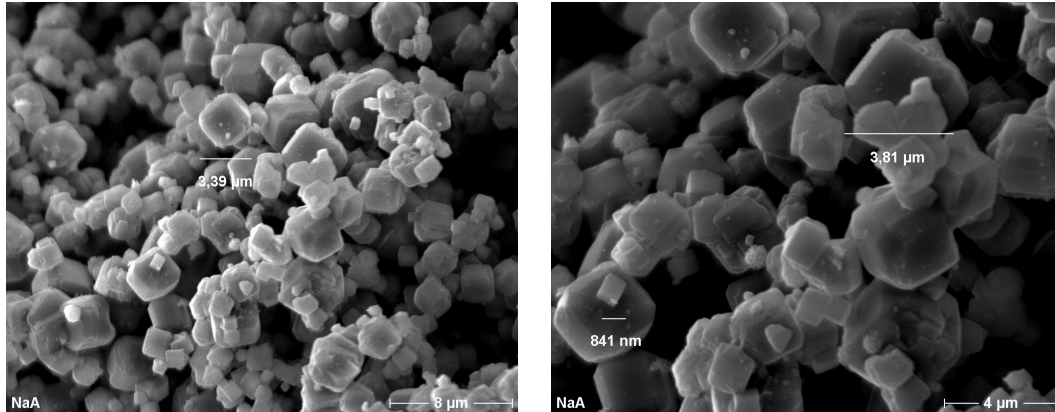


Abbildung 4.42: Elektronenmikroskopieaufnahmen der untersuchten NaA-Zeolithe. Das Material ist offensichtlich polydispers. Während das meiste Volumen durch Kristallite mit etwa $2,4\ \mu\text{m}$ Kantenlänge eingenommen wird, kommen daneben auch zahlreiche Kristallite mit Größen unterhalb von $1\ \mu\text{m}$ vor. Die Aufnahmen wurden von Gerhard Jourdan vom Institut für Angewandte Physik der TU Darmstadt erstellt.

ausweislich der in Abbildung 4.42 wiedergegebenen Elektronenmikroskopieaufnahmen des untersuchten Probenmaterials der Größe der überwiegend das Probenvolumen ausfüllenden Kristallite. Aus dieser angenommenen Kristallitgröße folgen nach Tabelle 4.3 beziehungsweise den zugrunde liegenden Gleichungen 4.12 eine Sprungweite von 24 nm und eine Sprungdauer von 64 μ s. Der mittels dieser Werte skalierte Verlauf des sich aus den Simulationen ergebenden scheinbaren Diffusionskoeffizienten passt offensichtlich nicht zu den gemessenen Daten. Der Anstieg des gemessenen Diffusionskoeffizienten beginnt bereits bei größerem Q als in den Simulationen. Das deutet auf eine geringere tatsächliche Kristallitgröße. Dementsprechend wurden pragmatisch verschiedene Kristallitgrößen angenommen und der sich ergebende Verlauf von $D(Q)$ mit den experimentellen Daten verglichen. Für eine Kristallitgröße von 1,2 μ m erhält man augenscheinlich eine befriedigende Übereinstimmung. Gleichwohl weicht der Verlauf des Anstiegs für den gemessenen Diffusionskoeffizienten geringfügig von den Kurven aus der Simulation ab: Bei Letzteren ist die Krümmung ein wenig stärker.

Die Annahme einer einheitlichen Kristallitgröße von 1,2 μ m steht außerdem nicht im Einklang mit den Elektronenmikroskopieaufnahmen der Probe. Denn nach diesen Aufnahmen weisen die untersuchten Kristallite gerade keine einheitliche Größe auf, sie sind vielmehr polydispers.²⁷ Neben großen Kristalliten mit Kantenlängen zwischen zwei und drei Mikrometern gibt es ähnlich viele mit deutlich kleineren Abmessungen. Zwar wird das meiste Volumen zweifelsfrei von den größeren Exemplaren eingenommen, doch offenbar lässt sich die Magnetisierung der Wassermoleküle, die sich in kleineren Kristalliten befinden, nicht vernachlässigen.

Vor dieser Erkenntnis wurde der Versuch unternommen, die Polydispersität der Proben bei der Skalierung des simulierten Verlaufs des Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen. Um mehrere unterschiedlich skalierte Verläufe von $D(Q)$ einander zu überlagern, ist es notwendig, die Datensätze mit den skalierten Q -abhängigen Diffusionskoeffizienten – die Skalierung betrifft sowohl D als auch Q – zu interpolieren, was hier unproblematisch sein sollte, da speziell für diesen Fall der Diffusionskoeffizient bei 256 verschiedenen Streuvektoren im Bereich zwischen 0 und 38 μm^{-1} bestimmt wurde. Die Elektronenmikroskopieaufnahmen liefern nur einen ungefähren Überblick über die Größenverteilung der Kristallite. So können die Anteile und Abmessungen nur grob geschätzt werden. Für die Auftragung in Abbildung 4.43 wurden die Verläufe für verschiedene Größenverteilungen mit den experimentellen Werten verglichen. Gezeigt wird hier letztlich eine Kombination aus 83 % großen Kristalliten und 17 % sehr kleinen Kristalliten. Aber auch andere Kombinationen – mit Anteilen aus bis zu fünf verschiedenen Kristallitgrößen wurde experimentiert – reproduzieren den experimentellen Verlauf ähnlich gut. Eine eindeutige Aussage über die Dispersität ist also auch aufgrund des Vergleichs nicht möglich.

²⁷Polydispersität scheint bei kommerziellen NaA-Zeolithen nicht ungewöhnlich zu sein. Paoli et. al. nennen in der Beschreibung der von ihnen verwendeten NaA-Zeolithe einen Größenbereich von 0,25 bis 4 μ m, also ganz ähnlich der hier untersuchten Probe [163].

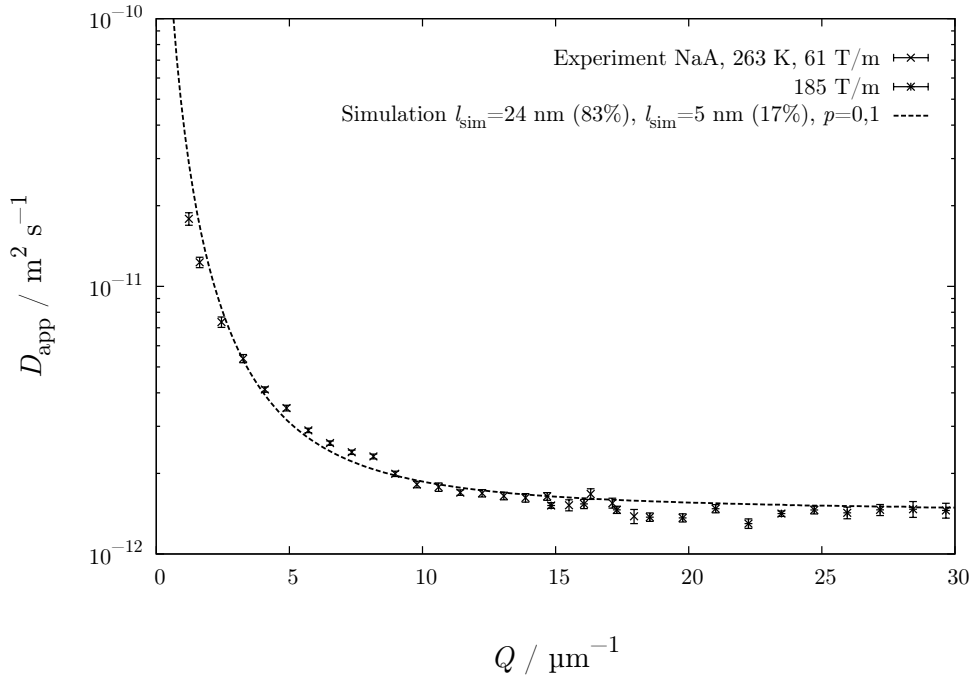


Abbildung 4.43: Für diese Auftragung wurden die simulierten Verläufe von $D(Q)$ für angenommene Kristallitgrößen von $0,5\,\mu\text{m}$ und $2,4\,\mu\text{m}$ anteilig überlagert. Angenommene Anteile von 17 % für die kleinen Kristallite und 83 % für die großen Kristallite ergeben in ungefähre Übereinstimmung mit den Elektronenmikroskopieaufnahmen eine recht gute Erklärung der experimentell bestimmten Werte. Aber auch andere Kombinationen aus Kristallitgrößen und deren Anteilen führen zu einem sehr ähnlichen Verlauf.

Man darf aber wohl festhalten, dass der in den Messungen festgestellte Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei kleinem Q im Fall der Probe NaA unter Berücksichtigung der Polydispersität der Kristallite durch die Simulationen gut nachvollzogen werden kann. Die Simulation mit $p = 0,1$ scheint auch bei diesem Vergleich mit den experimentellen Daten am besten in Übereinstimmung zu stehen.

Verlauf von $D(Q)$ bei NaBrY

Für die Probe NaBrY18 liegen ebenso wie für die Probe NaBrY4 aus demselben Material keine Größenangaben vor. Mehr noch: Da das Zeolithmaterial in NMR-Röhrchen eingeschmolzen ist, besteht ohne Zerstörung dieser Ummantelung und damit der definierten Befüllung keine Möglichkeit, die Kristallitgröße anhand einer Elektronenmikroskopieaufnahme zu bestimmen.

Den wichtigsten Hinweis auf die Kristallitgröße gibt somit die NMR-Messung

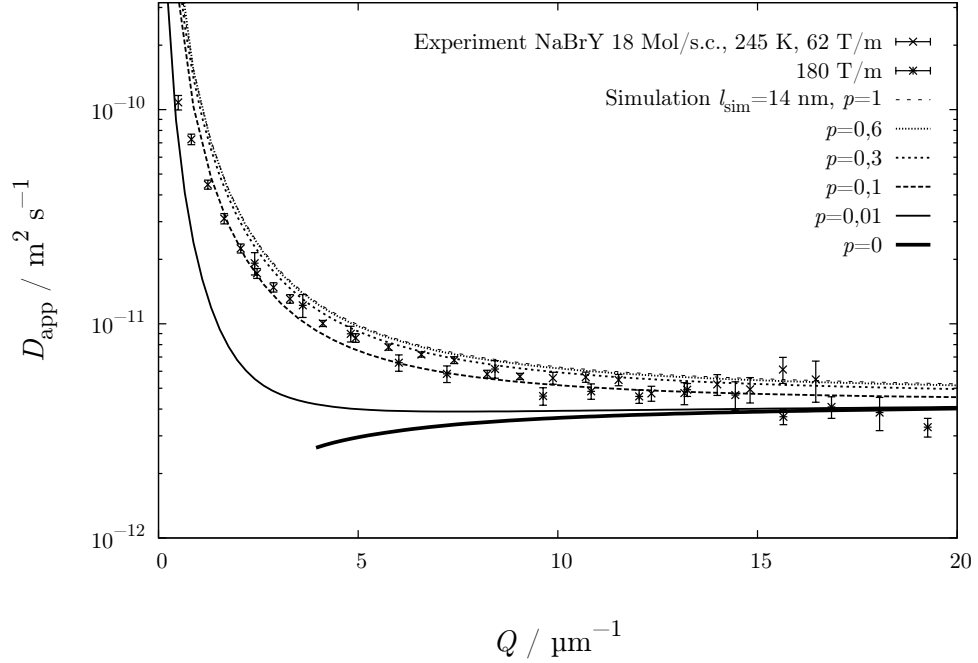


Abbildung 4.44: Die Kristallitgröße der untersuchten NaBrY-Zeolithe ist nicht genau bekannt. Die Skalierung des simulierten Verlaufs von $D(Q)$ erfolgt deshalb nach Augenmaß aus dem Vergleich mit dem gemessenen Verlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten. Für diese Auftragung wurde eine Größe von $1,4 \mu\text{m}$ gewählt. Damit ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment.

selbst in Form des Q -abhängigen Diffusionskoeffizienten. Er findet sich in der Abbildung 4.44 aufgetragen. Aus einer systematisch variierten Skalierung der Simulationen folgt der Befund, dass bei einer angenommenen Kristallitgröße von $1,4 \mu\text{m}$ der simulierte Verlauf von $D(Q)$ mit den gemessenen Diffusionskoeffizienten in ungefähre Übereinstimmung steht. Die so abgeschätzte Kristallitgröße ist sinnvoll, wenn man bedenkt, worauf im einleitenden Abschnitt 1.2.4 hingewiesen wurde, dass sich nämlich NaY-Zeolithe nur bis zu einem gewissen Durchmesser im einstelligen Mikrometerbereich synthetisieren lassen.

Ähnlich wie bei der Probe NaA scheint es leichte Abweichungen in der Art des Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei kleinem Q zu geben. Ob dies Anzeichen für eine Polydispersität der Kristallite auch in dieser Probe sind, muss offen bleiben. Insgesamt darf aber für die Probe NaBrY18 konstatiert werden, dass die Simulation den Q -abhängigen Verlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten befriedigend zu erklären vermag.

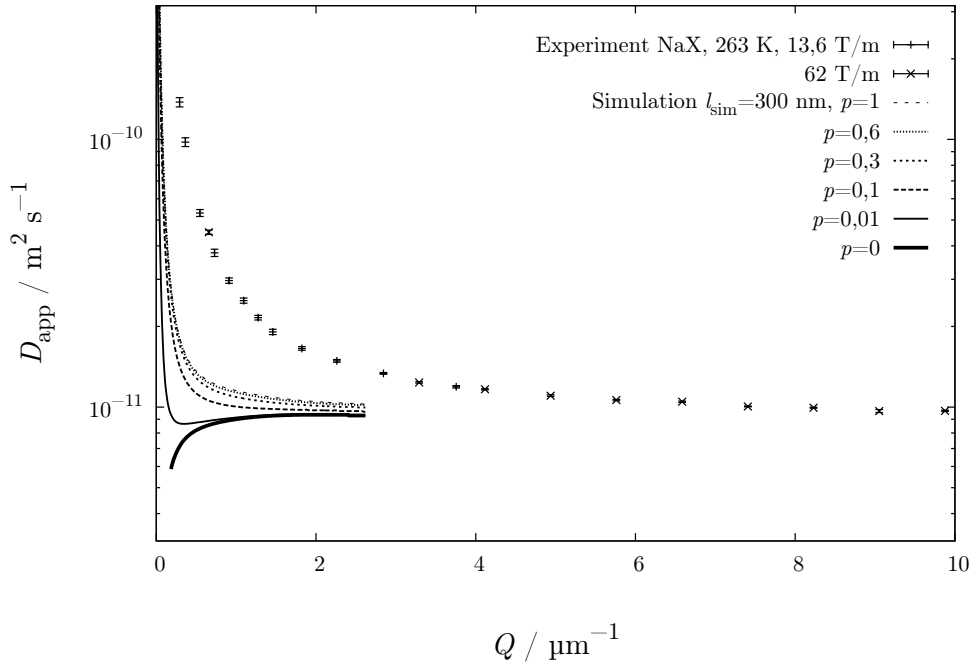


Abbildung 4.45: Vergleich des Q -abhängigen Diffusionskoeffizienten als Ergebnis der Simulationen unter der Annahme einer Kristallitgröße von $30 \mu\text{m}$ und aus der Messung an der Probe NaX bei 263 K. Der charakteristische Anstieg des Diffusionskoeffizienten erfolgt bei wesentlich größerem Q , als das für so große Kristallite zu erwarten wäre; Simulation und Experiment stimmen offensichtlich nicht überein.

Verlauf von $D(Q)$ bei NaX

An der Probe NaX wurde bei einer Temperatur von 263 K sowohl bei einem sehr kleinen Gradienten von 13,6 T/m als auch bei einem mittleren Gradienten von 62 T/m die Diffusion gemessen. Die großen Kristallite dieser speziell synthetisierten Probe lassen einen Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten erst bei kleinem Q erwarten. Wie im Abschnitt 4.2.3 gezeigt wurde, ist der scheinbaren Diffusionskoeffizienten tatsächlich über einen größeren Q -Bereich konstant, ehe er bei etwa $3 \mu\text{m}^{-1}$ steil ansteigt. Doch skaliert man die Simulationen auf der Basis einer aus den Elektronenmikroskopieaufnahmen (Abb. 4.46) entnommenen Kantenlänge von $30 \mu\text{m}$, so passen die simulierten Verläufe von $D(Q)$ nicht zu den gemessenen Werten, wie die Abbildung 4.45 unzweifelhaft illustriert.

Wie lässt sich diese Abweichung erklären? Die Elektronenmikroskopieaufnahmen in Abbildung 4.46 zeigen die Kristallite ganz überwiegend regelmäßig gewachsen und von einheitlicher Größe. Die Polydispersität ist verglichen mit der NaA-Probe gering

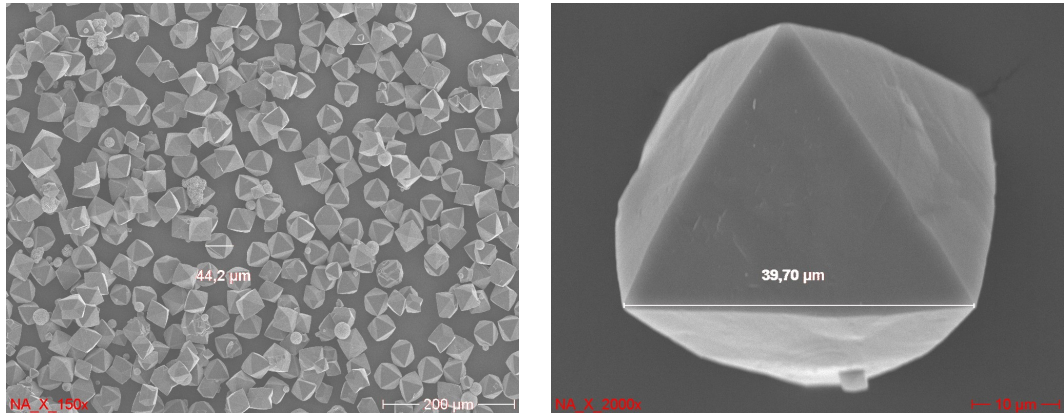


Abbildung 4.46: Elektronenmikroskopieaufnahmen der untersuchten NaX-Zeolithe, erstellt von Gerhard Jourdan vom Institut für Angewandte Physik der TU Darmstadt. Die Kristallite zeichnen sich durch eine geringe Polydispersität aus; die überwiegende Zahl der Oktaeder weist Kantenlängen zwischen 30 und 40 µm auf.

und könnte jedenfalls nicht die starke Abweichung beim Q -abhängigen Anstieg des Diffusionskoeffizienten erklären. Kann die geometrische Form der Kristallite eine Ursache für die Abweichung sein? NaX-Zeolithe bilden ebenso wie NaY-Zeolithe und anders als die anfangs betrachteten NaA-Zeolithe oktaederförmige Kristallite. Die acht Oberflächen der regelmäßigen Oktäeder bestehen aus gleichseitigen Dreiecken, wie die Elektronenmikroskopieaufnahmen ebenfalls sehr schön illustrieren. Die Simulationen wurden dagegen für würfelförmige Kristallite geschrieben, wie sie NaA-Zeolithe bilden. Die in der rechten Aufnahme der Abbildung 4.46 markierte Länge ist die Kantenlänge eines Oktaeders. Darf man sie ebenso für die Skalierung der Simulationen heranziehen wie die Kantenlänge der würfelförmigen Kristallite bei den NaA-Zeolithen?

Pragmatisch betrachtet haben Würfel und Oktaeder einige Gemeinsamkeiten: Sie weisen beide sechs Ecken und zwölf Kanten auf und werden durch ebene Flächen begrenzt. Es gibt daher keinen Grund, ein völlig anderes Q -abhängiges Verhalten zu erwarten. Gleichwohl muss bei der Skalierung der Simulationen berücksichtigt werden, dass die Kantenlänge eines regelmäßigen Oktaeders nicht in gleicher Weise die Größe der Kristallite repräsentiert wie die eines Würfels. Dies ergibt sich schon daraus, dass das Volumen eines Oktaeders bei gleicher Kantenlänge um den Faktor $\sqrt{2}/3 = 0,47$ kleiner ist als das eines Würfels. Als Maß für die Entfernung, die ein Wassermolekül bis zur Oberfläche des Kristalliten zurückzulegen hat, mag der Radius einer in den Körper eingeschriebenen Kugel dienen. Hier ergibt sich zwischen Oktaeder ($r = 0,41$) und Würfel ($r = 0,5$) ein Faktor 0,82. Nimmt man stattdessen den mittleren geometrischen Abstand zwischen Mittelpunkt und Oberfläche als Maß, so erhält man zwischen Oktaeder ($d = \sqrt{13/64}$) und Würfel ($d = \sqrt{24/8}$) einen

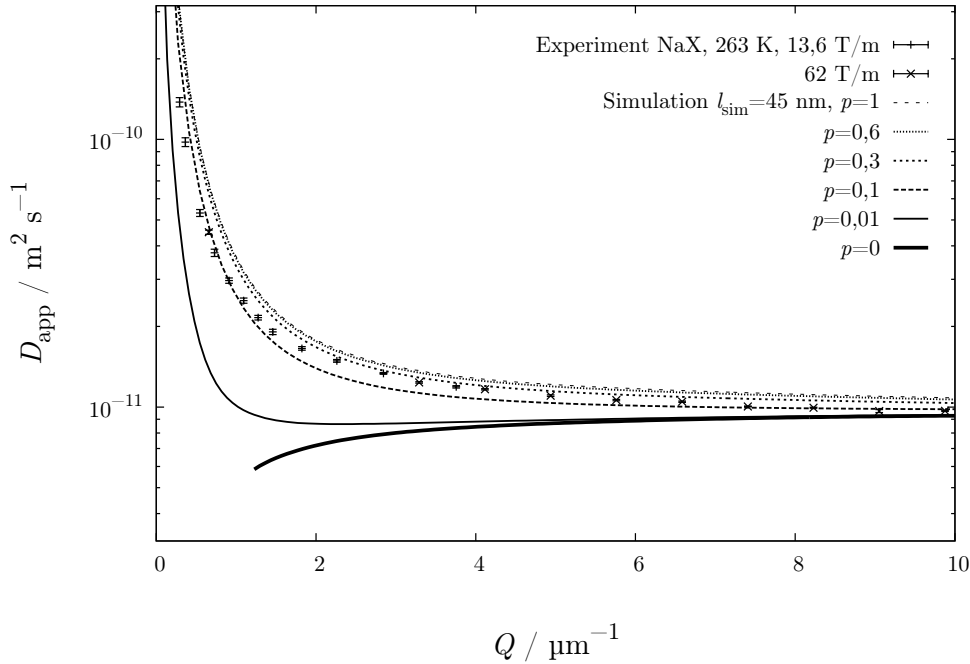


Abbildung 4.47: Unter der Annahme einer effektiven Kristallitgröße von $4,5 \mu\text{m}$ für die Probe NaX erfolgt der Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten in etwa bei gleichem Q . Es verbleiben dennoch Abweichungen beim Verlauf des Anstiegs zwischen Simulation und Experiment, die hier auch deshalb so deutlich werden, weil die Messung sehr präzise Ergebnisse gezeitigt hat.

Faktor $\sqrt{13/24} = 0,74$. Schließlich wurde in einer einfachen Simulation die mittlere Entfernung zwischen einem zufälligen Punkt innerhalb eines Würfels beziehungsweise eines Oktaeders und einem ebenfalls zufälligen Punkt an der Oberfläche des jeweiligen Körpers ermittelt. Daraus ergibt sich ein Faktor $0,69$.²⁸

Wie man es wendet, aus der divergierenden Form der Kristallite wird man allenfalls einen Faktor zwei als Abweichung zwischen Simulation und Experiment erwarten dürfen, zumal der für die Skalierung herangezogene Wert von $30 \mu\text{m}$ als Größe für die NaX-Zeolithe eher die untere Grenze der in den Aufnahmen sichtbaren Kristallite markiert. Versucht man dagegen ungeachtet der tatsächlichen Kristallitgröße den Verlauf von $D(Q)$ für die Simulation und das Experiment durch Skalierung in Ein-

²⁸Aufbauend auf den vorhandenen Simulationen wurde jeweils ein Startpunkt innerhalb des Körpers zufällig bestimmt, sowie eine Oberfläche und ein Punkt auf dieser Oberfläche durch die zufällige Wahl der drei kartesischen Koordinaten. Für den Würfel lieferte die Simulation bei 100 000 Durchläufen einen mittleren Abstand von $0,77$, beim Oktaeder einen Abstand von $0,54$ Kantenlängen.

klang zu bringen, so gelingt dies befriedigend für eine angenommene Kristallitgröße von 4,5 μm . Das liegt deutlich oberhalb der Größen, die sich für die Proben NaA und NaBrY ergeben haben, aber um etwa den Faktor vier bis sieben unterhalb dessen, was für die großen NaX-Kristallite zu erwarten wäre, je nachdem wie hoch man den Einfluss der Oktaeder- anstelle der Würfelform taxiert.

Was begründet diesen Faktor, ausgerechnet bei dieser Probe mit ihren besonders ebenmäßigen Kristalliten? Ein Blick in die Literatur offenbart, dass auch andere Gruppen ganz ähnlichen Phänomenen begegnet sind, und zwar immer dann, wenn die Daten aus NMR-Diffusionsmessungen mit den Ergebnissen aus anderen Messmethoden, aus Simulationen oder analytischen Rechnungen verglichen wurden.

Aus der Leipziger Arbeitsgruppe um Jörg Kärger berichten Sergey Vasenkov et. al. im Jahr 2001 über die Messung des Diffusionskoeffizienten von Methan und Butan in den Zeolithen ZSM-5 und Silikalith aus der Gruppe der Pentasile [116, 210].²⁹ Die PFG-NMR-Messungen ergeben bei tiefen Temperaturen (213 K bei Butan in Silikanith, 113 K und 123 K bei Methan in ZSM-5) ein Absinken des Diffusionskoeffizienten mit steigender mittlerer Verschiebung $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ – im Gegensatz zu den hier vorgestellten Messungen der Wasserdiffusion in Zeolithen bei allerdings deutlich höherer Temperatur. Die Autoren erklären dies durch eine einschränkende Geometrie. Jedenfalls lassen sich die Monte-Carlo-Simulationen, die zur Erklärung des Befundes durchgeführt wurden, nur dann mit dem experimentellen Ergebnis in Übereinstimmung bringen, wenn anstelle der tatsächlichen Kristallitoberfläche als einschränkender Geometrie zusätzliche interne Diffusionsbarrieren angenommen werden.

Nun mag man einwenden, dass bei dieser Arbeit ein anderes System unter anderen Bedingungen untersucht wurde. Doch in zwei weiteren Veröffentlichungen berichten Adem et. al. von der Universität Paris VI über ganz ähnliche Beobachtungen bei NaX-Zeolithen [3, 4]. Wie in der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählt große NaX-Zeolithe mit Kristallitdurchmessern zwischen 80 und 100 μm untersucht. Gemessen wurde die Diffusion verschiedener Kohlenwasserstoffe von Butan bis Hexan mittels PFG-NMR. Und wie bei den Messungen von Vasenkov et. al. nimmt auch hier der effektive Diffusionskoeffizient mit der Beobachtungszeit Δ ab, was wiederum durch die einschränkende Geometrie erklärt wird. Bei kugelförmig eingeschränkter Diffusion lässt sich nun der Verlauf des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit analytisch vorhersagen, wie Mitra et. al. 1993 zeigen konnten [150]. Diese Vorhersage stimmt jedoch mit dem experimentellen Befund für die langkettigeren Kohlenwasserstoffe (Hexan bis Oktan) nur dann überein, wenn anstelle der Kristallitoberfläche eine deutlich kleinere einschränkende Geometrie zugrunde gelegt wird. Für Oktan ergibt sich beispielsweise ein Radius von $(5 \pm 1) \mu\text{m}$.

²⁹Charakteristisch für die Struktur der Pentasile sind, wie der Name sagt, fünfgliedrige Ringe. Die Struktur von ZSM-5 ist durch geradlinige Kanäle und senkrecht dazu liegende, zickzackförmige Kanäle gekennzeichnet. Die Diffusion ist dementsprechend anisotrop, was in den untersuchten Pulverproben aber irrelevant ist. Silikalith ist die aluminiumfreie Form von ZSM-5.

Als mögliche Ursachen dieser Abweichung nennen Adem et. al. interne Transportbarrieren, entweder in der Form von Aluminiumatomen außerhalb der eigentlichen Kristallstruktur oder in Form von Grenzflächen zwischen verschiedenen Baublöcken des Kristalliten. Die erste Möglichkeit können die Autoren nach Aufnahme eines ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrums ausschließen, so dass als einzige Ursache großflächige Defekte vom Bau der Kristallstruktur verbleiben.

Während also Adem et. al. Abweichungen zwischen der von Mitra et. al. angegebenen Formel für die Diffusion in begrenzten Geometrien und den tatsächlich gemessenen Diffusionskoeffizienten in NaX-Zeolithen konstatieren und sie auf interne Barrieren zurückführen, betonen Oliver Geier et. al. für die Diffusion von Hexan in NaX-Zeolithen in der Lage zu sein, die sehr gute Übereinstimmung zwischen der Mitraschen Vorhersage und ihren Experimenten zeigen zu können [70]. Dafür sei es nicht nötig, in den Kristalliten vom Radius 11 μm Transportbarrieren anzunehmen.

An der Arbeit von Oliver Geier war Jörg Kärger als Mitautor beteiligt. Er wird neben Konstantin Ulrich auch als einer Autoren einer Leipziger Veröffentlichung über die Diffusion aromatischer Kohlenwasserstoffe in NaX-Zeolithen aus dem Jahr 2009 genannt [208]. Darin werden Transportbarrieren erneut thematisiert. Die Autoren erklären damit grundsätzlich die Abweichung ihrer aktuell gemessenen Diffusionskoeffizienten von den Ergebnissen früherer Messungen, ohne allerdings näher auf die Frage einzugehen, was konkret diese Transportbarrieren sind. Andererseits können sie zeigen, dass der im Vergleich zu älteren Messungen veränderte Diffusionskoeffizient für Benzol in NaX-Zeolithen, wie er aktuell in Proben aus den 1980er Jahren von Schdanow gemessen wurde, nicht auf Barrieren innerhalb der Kristallite, sondern auf eine chemische Veränderung der Gastmoleküle zurückgeführt werden kann. Demnach finden Ulrich et. al. zwar prinzipiell Hinweise auf intrakristalline Diffusionsbarrieren, aber gerade nicht in den Zeolithen, die vermutlich aus derselben Charge stammen wie die von uns verwendeten NaX-Zeolithe.

Bis hierher muss man bilanzieren, dass Transportbarrieren als Möglichkeit, die Diskrepanz zwischen verschiedenen Messungen und Vorhersagen über die intrakristalline Diffusion in Zeolithen zu erklären, bereits häufiger postuliert, aber noch nie nachgewiesen wurden. Dieser Nachweis scheint nun Armin Feldhoff und anderen Forschern, darunter Jürgen Caro, Hervé Jobic und Jörg Kärger, gelungen zu sein [51]: Untersucht wurde die Diffusion von Oktan wiederum in NaX-Zeolithen, und zwar mittels Quasielastischer Neutronenstreuung (QENS) und PFG-NMR. Einmal mehr ergeben sich Differenzen in der Form, dass die Neutronenstreuung um mindestens eine Größenordnung höhere Diffusionskoeffizienten liefert als die NMR, und das obwohl besonders große Kristallite (70-80 μm) Verwendung fanden, der im NMR-Experiment verfolgte Diffusionspfad also nicht über die Kristallitgröße hinausgehen sollte. Da die Ergebnisse aus der Neutronenstreuung überdies mit den Befunden von Molekulardynamiksimulation in Übereinstimmung stehen, untersuchten die Autoren die NaX-Zeolithe systematisch auf mögliche interne Barrieren. Und tatsächlich offenbaren hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen Zwillingsebenen

innerhalb der Kristallite. Ergänzend durchgeführte selektive Elektronenstreuung an den entsprechenden Partien der Oberfläche bestätigen, dass dort zwei Kristallplatten um 180° gedreht aneinanderstoßen. Die Abstände der parallelen Zwillings Ebenen zueinander ist unregelmäßig, liegt aber zumeist im Bereich unter einem Mikrometer. Aus Überlegungen zur Kristallstruktur folgt, dass sich am Übergang zwischen zwei Zwillingsplatten reduzierte Öffnungen zwischen den Superkäfigen ergeben: Sie sind elliptisch ($7,4 \text{ \AA}$ auf $6,9 \text{ \AA}$) anstelle von kreisförmig und wären damit eine Begründung für die reduzierte Diffusivität auf größeren Wegskalen.

Sind Zwillings Ebenen in den Kristalliten eine mögliche Erklärung für die in der vorliegenden Arbeit festgestellten Diskrepanzen zwischen Simulation und Experiment? Es verbleiben zumindest einige Ungereimtheiten: Da die Zwillings Ebenen – ausweislich der von Feldhoff et. al. gezeigten Elektronenmikroskopieaufnahme – ganz ungleichmäßige Abstände aufweisen, sollte dies ähnliche Resultate fördern wie eine Probe mit hoher Polydispersität. Dafür gibt es im vorliegenden Material keine Anzeichen. Weiterhin widerspricht der berichtete Abstand der Ebenen (unter einem Mikrometer) der hier für die Simulationen angenommenen Kristallitgröße von $4,5 \mu\text{m}$. Und schließlich ist nicht offensichtlich, inwiefern eine geringfügig deformierte Öffnung zwischen den Superkäfigen dieselben Effekte zeigen sollte wie eine teilweise reflektierende, teilweise die Magnetisierung absorbierende Oberfläche. Hier wären zusätzlich beispielsweise Zentren mit schneller Relaxation anzunehmen.

Verlauf von $D(Q)$ bei NaY

Eine vollständige Erklärung für den abweichenden Skalierungsfaktor zwischen Simulation und Experiment bei der Probe NaX steht somit noch aus. Doch immerhin stimmt bei dieser Probe der Verlauf von $D(Q)$ an sich zwischen Simulation und Experiment überein. Dass dies nicht selbstverständlich ist, soll ein letzter Vergleich zwischen den Simulationen und dem Q -abhängig gemessenen Diffusionskoeffizienten zeigen, und zwar für die Probe aus kommerziellen NaY-Zeolithen.

Die Messungen an dieser Probe sollten ursprünglich die Untersuchungen an den Proben mit blockierten Sodalithkäfigen (NaBrY4 und NaBrY18) ergänzen. Da eine definierte Beladung der NaY-Zeolithe misslang, wurde dieses Projekt aufgegeben. Dessen ungeachtet wurde jedoch an vollständig wasserbeladenen Proben der Q -abhängige Diffusionskoeffizient bei verschiedenen Temperaturen (245 K, 263 K, 278 K, 298 K) gemessen. Die Ergebnisse wurden hier bislang noch nicht gezeigt. Ihnen allen ist gemeinsam, dass der scheinbare Diffusionskoeffizient zu kleinem Q hin weit weniger stark ansteigt als bei den anderen Proben. Bei sehr kleinem Q scheint der Diffusionskoeffizient sogar wieder abzufallen. Da dieser Effekt besonders bei geringen Temperaturen hervortritt, könnte dies darauf deuten, dass die Wassermoleküle hier überwiegend an den Wänden reflektiert werden. Doch ausweislich der Abbildung 4.48 erklären die Simulationen mit $p=0$ und $p=0,01$ den experimentellen Befund nicht wesentlich besser als die anderen Simulationen.

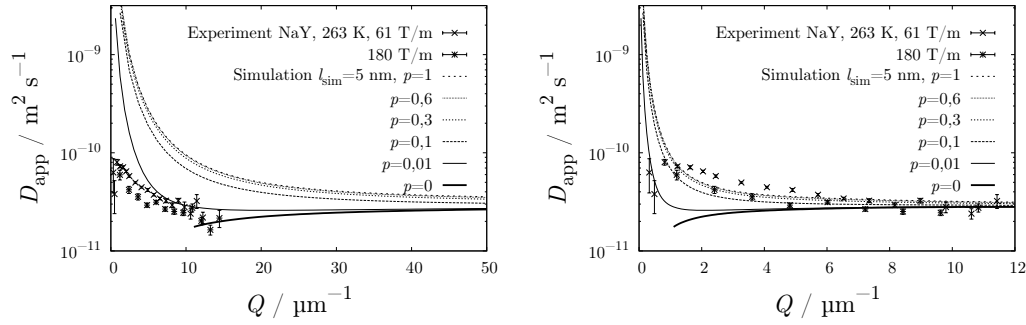


Abbildung 4.48: Vergleich des Q -abhängig gemessenen Diffusionskoeffizienten in der Probe NaY bei 263 K mit den Simulationen. Links wurde eine Kristallitgröße von $0,5 \mu\text{m}$ zugrunde gelegt, rechts wurden $5 \mu\text{m}$ für die ungefähre Größe einer Agglomerationen in Abbildung 4.49 angenommen.

Eine Schwierigkeit liegt bereits darin, die richtige Kristallitgröße aus den Elektronenmikroskopieaufnahmen (Abb. 4.49) zu bestimmen. Die Aufnahmen zeigen das offensichtliche Problem dieser Messungen: Die sehr kleinen Kristallite sind praktisch vollständig zu größeren Agglomerationen zusammengeballt. Es existiert demnach keine eindeutig begrenzte Geometrie. Und genau dies dürfte sich auch in den Q -abhängigen Diffusionskoeffizienten widerspiegeln. Eine mögliche Erklärung wäre etwa, dass die Wassermoleküle kurzzeitig aus den Kristalliten austreten, aber dann nach kürzester Entfernung wieder in einen anderen Kristalliten eindringen.

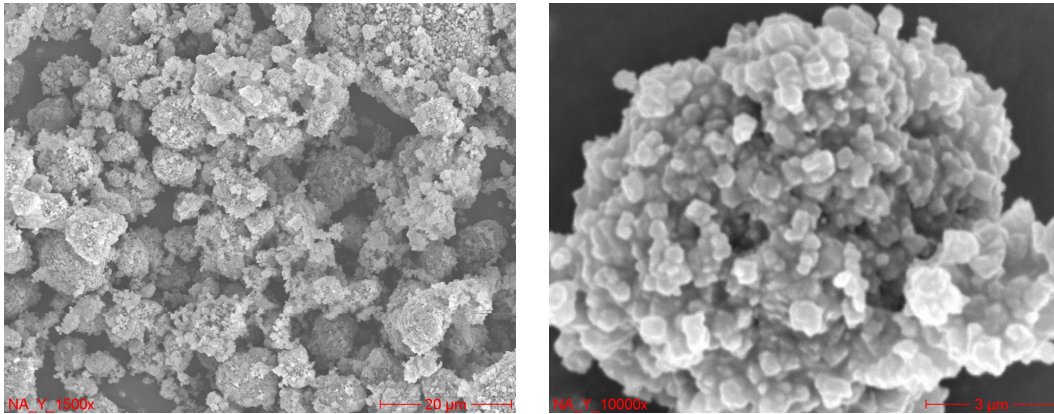


Abbildung 4.49: Elektronenmikroskopieaufnahmen der untersuchten NaY-Zeolithe. Die Kristallite der Probe sind stark verklumpt, die eigentliche Kristallitgröße daher kaum zu entnehmen. Der Durchmesser der Kristallite scheint jedoch unter einem Mikrometer zu liegen, während die Agglomerationen mehr als zehnmals so groß sind.

Zusammenschau

Die vergleichenden Auftragungen in den letzten Abschnitten haben gezeigt, dass die durchgeführten Simulationen den experimentell festgestellten Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei kleinem Q dann erklären können, wenn die Diffusion in eindeutig definierten begrenzten Geometrien stattfindet. Sowohl die Simulation mit angenommenem Magnetisierungsverlust an der Oberfläche des eingegrenzten Volumens also auch die Simulation mit »freiem Flug« zwischen benachbarten Kristalliten vermögen den Verlauf der gemessenen Diffusionskoeffizienten wiederzugeben, sofern jeweils die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül an der Oberfläche nicht einfach reflektiert wird, bei 10 % liegt. Zwischen diesen beiden Fällen lässt sich hier nicht unterscheiden. Ebenso ist die Angabe 10 % mit einer gewissen Unsicherheit verbunden. Die beiden benachbarten Wahrscheinlichkeiten 1 % und 30 % passen jedenfalls entweder bei den Verläufen von $P(Q, t)$ oder bei $D(Q)$ schlechter zu den experimentellen Daten.

Im deutlichen Unterschied zu den Messungen an der Probe NaY nimmt der Anstieg hin zu kleinem Q bei den Proben NaA, NaBrY18 und NaBrY4 einen ganz ähnlichen Verlauf, berücksichtigt man die jeweils oben im Text begründeten Größen für die eingeschränkte Diffusion. Um dies zu demonstrieren, sind in der Abbildung 4.50 die Diffusionskoeffizienten über dem Produkt aus generalisiertem Streuvektor Q und angenommener Kristallitgröße R aufgetragen.

Obwohl somit noch viele Fragen offen bleiben, etwa die nach der tatsächlichen Größe der NaBrY-Kristallite oder die nach einer korrekten Begründung für die Abweichung des Skalierungsfaktors bei der Probe NaX, so darf doch insgesamt am Ende dieses Kapitels die Feststellung stehen, dass die für verschiedene Proben bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe der statischen Feldgradienten-NMR Q -abhängig gemessenen Diffusionskoeffizienten durch die Annahme der Diffusion in begrenzten Geometrien erklärt werden können.

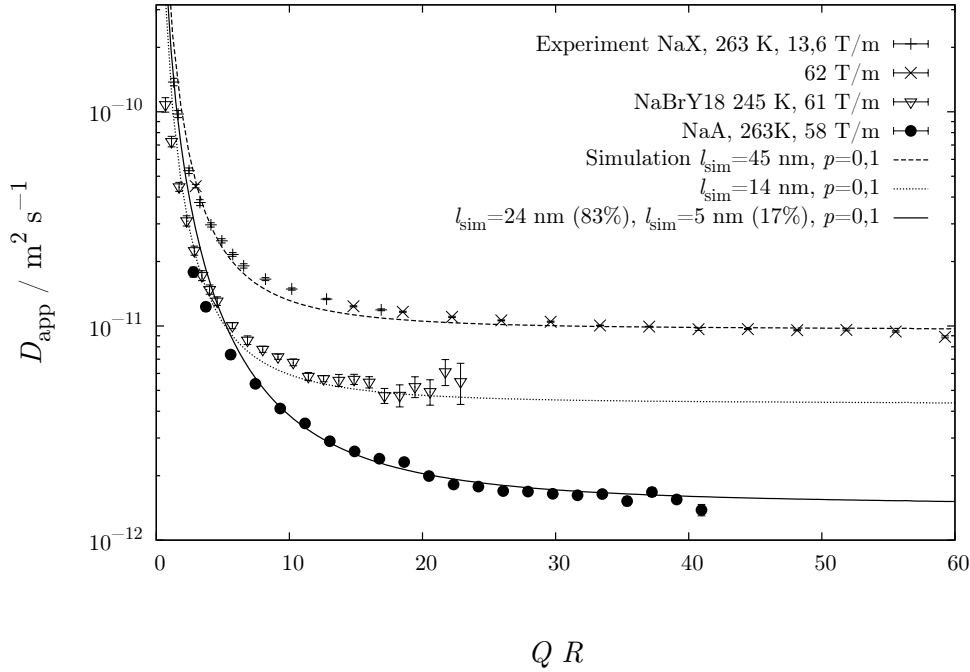


Abbildung 4.50: Um die Messungen an allen Proben mit ihren unterschiedlichen Kristallitgrößen abschließend vergleichen zu können, ist hier für die Proben NaX (bei 263 K), NaBrY18 (bei 245 K) und NaA (bei 263 K) der Diffusionskoeffizient über dem Produkt aus generalisiertem Streuvektor Q und der für die Skalierung angenommenen Kristallitgröße R aufgetragen. Für die Probe NaA wurde Polydispersität angenommen, für die Probe NaX eine von den tatsächlichen Abmessungen abweichende Kristallitgröße von $4,5 \mu\text{m}$, wie jeweils oben erläutert im Text erläutert. Man sieht sehr schön den prinzipiell gleichen Verlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten. Die Diffusion ist in der vollbeladenen Probe NaX am schnellsten, in der Probe NaA mit ihren kleineren Käfigen und Öffnungen am langsamsten. Würde man alternativ für die Probe NaBrY18 ebenfalls den Verlauf bei 263 K darstellen, so wäre dort die Diffusion am schnellsten.

5 Wasserdynamik im Zeolithen NaBrY

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, wie mittels der statischen Feldgradienten-NMR die intrakristalline Diffusion von Wasser in Zeolithen gemessen und damit einer seit Jahrzehnten bestehenden Herausforderung erfolgreich begegnet werden kann. Der Diffusionskoeffizient als wichtigste Kenngröße der Translationsbewegung nach einer hinreichend großen Anzahl von Elementarschritten lässt sich so auch innerhalb beschränkter Geometrien von den Abmessungen weniger Mikrometer korrekt und vergleichsweise einfach bestimmen. Wie aber verhält es sich mit dem Elementarschritt selbst? Welche Bewegung vollzieht ein Wassermolekül in Zeolithen auf noch kleineren Zeit- und Längenskalen?

Um diese Fragen zu beantworten, bedarf es anderer Methoden: Da ist zunächst die Messung der Relaxationszeiten T_1 und T_2 . Longitudinale und transversale Relaxation beruhen auf der Existenz von fluktuierenden Feldern. Die Messung der Relaxationszeiten erlaubt daher unter gewissen Annahmen Rückschlüsse auf die Relativbewegung benachbarter Kernspins. Das betrifft wesentlich kleinere Entfernungen, als sie in der Gradienten-NMR detektiert werden. Und da sind weiterhin die verschiedenen Methoden der Deuteronen-NMR. Wo die Feldgradienten-NMR auf eine Positionsveränderung der Kernspins parallel zum magnetischen Feldgradienten empfindlich ist, ist es die Deuteronen-NMR grob gesprochen auf eine Veränderung der O–D-Bindungsachse relativ zur Richtung des magnetischen Feldes. Sie sollte demnach Informationen über die winkelabhängige Bewegung liefern.

Die im Folgenden vorzustellenden Messungen stammen nur in Teilen vom Verfasser dieser Arbeit. Selbständig durchgeführt wurden die Messungen von longitudinaler und transversaler Relaxation bei Protonenresonanzfrequenz. Unter der Anleitung von Marco Scheuermann wurde außerdem mit der T_1 -Messung und der Aufnahme erster Spektren bei Deuteronenresonanzfrequenz begonnen. Die »Deuteronenmessungen« wurden dann von Sorin Lusceac fortgeführt. Alle im Folgenden präsentierten Spektren entstammen seinen umfangreichen Arbeiten für das Projekt, ebenso wie die Messungen des Stimulierten Echos. Wenn die Ergebnisse dieser Messungen hier vorgestellt werden, dann deshalb weil es sich um Bestandteile eines für die Naturwissenschaften typischen Gemeinschaftsprojekts handelt, für das diese Arbeit auch eine abschließende Dokumentation sein soll.

5.1 Relaxationsmessungen

5.1.1 Longitudinale Protonenrelaxation

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Messungen fanden an den beiden Proben aus NaY-Zeolithen mit blockierten Sodalithkäfigen statt. Diese Proben weisen als einzige einen klar definierten Wassergehalt von vier (Probe »NaBrY4«) beziehungsweise 18 Wassermolekülen (Probe »NaBrY18«) je ein Achtel Elementarzelle auf. Das verwendete Wasser ist zur Hälfte deuteriert, so dass Messungen sowohl bei der Protonen- wie bei der Deuteronenresonanzfrequenz möglich sind.

Prinzipiell bedeutet die 50-prozentige Deuterierung, dass neben reinen D₂O- und H₂O-Molekülen auch eine ähnlich große Anzahl HDO- beziehungsweise DHO-Moleküle vorhanden sind.¹ Für diese teildeutierten Wassermoleküle sollte man abweichende Relaxationszeiten erwarten. Tatsächlich führt Wolf D. Basler die von ihm unter bestimmten Umständen beobachtete zweikomponentige transversale Relaxation von Wasser in NaY-Zeolithen auf diesen Isotopeneffekt zurück [14].² Er betont aber auch, dass bei anderen Proben infolge des schnellen intermolekularen Protonenaustausch stets nur eine einheitliche transversale Relaxation beobachtet würde. Das trifft auch auf die hier vorgestellten Messungen zu.

Zunächst sollen die Ergebnisse aus den Messungen der longitudinalen Relaxationszeit bei 99,55 MHz, der Resonanzfrequenz für Protonen in einem Feld von 2,34 T, vorgestellt werden. Sie sind in Abbildung 5.1 dargestellt und wurden mittels der *Saturation Recovery*-Pulsfolge im homogenen Feld des »Alten Aachener« Magneten ermittelt.³ Die Temperatur wurde zwischen 100 K und 410 K in Schritten von zumeist 5 K variiert. Bei jeder Temperatur wurde der Anstieg der Magnetisierung in der Regel über 37 verschiedene Zeiten im Bereich zwischen einigen Mikrosekunden und wenigen Sekunden hinweg verfolgt. Eine Einzelmessung wurde dabei meist 30 Mal wiederholt.

Den so aufgenommenen Messdaten wurde eine KWW-Funktion angepasst. Diese

¹Sind alle Konfigurationen gleich wahrscheinlich, besteht je ein Viertel der Moleküle aus D₂O und H₂O und die andere Hälfte der Moleküle aus HDO (bzw. davon nicht unterscheidbar DHO). Sind die teildeutierten Moleküle gegenüber den isotonenreinen Molekülen dagegen um den Betrag ΔE energetisch benachteiligt, so ergibt sich das Verhältnis aus H₂O-Molekülen zur Summe der teilweise und vollständig deuterierten Proben aus der Boltzmannverteilung: $4 e^{-\Delta E/RT} n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{D}_2\text{O}, \text{HDO}}$ [76].

²Die von Basler verwendeten Zeolithe wiesen einen hohen Anteil paramagnetischen Eisens Fe³⁺ auf, wodurch die Relaxation wesentlich beeinflusst wurde [14].

³Der »Alten Aachener« Magnet wird im Kapitel 4.2.1 auf Seite 154 vorgestellt. Für die Mehrzahl der Messungen, die Anfang des Jahres 2006 stattfanden, kam indes das Spektrometer des Oxford-Gradientenmagneten zum Einsatz, da zum damaligen Zeitpunkt nur hiermit eine automatische Temperaturregelung und -kontrolle (Ansteuerung des Temperaturcontrollers *ITC 502* über eine Erweiterung der Hinze-Software) möglich war. Für einzelne Nachmessungen im Jahr 2007 wurde dann das zum »Alten Aachener« gehörige Spektrometer verwendet und die Temperatur manuell eingestellt und kontrolliert. Die Dauer eines 90°-Pulses betrug mit dem Oxford-Spektrometer 1,1 µs und mit dem Spektrometer des »Alten Aachener« Magneten 2,25 µs.

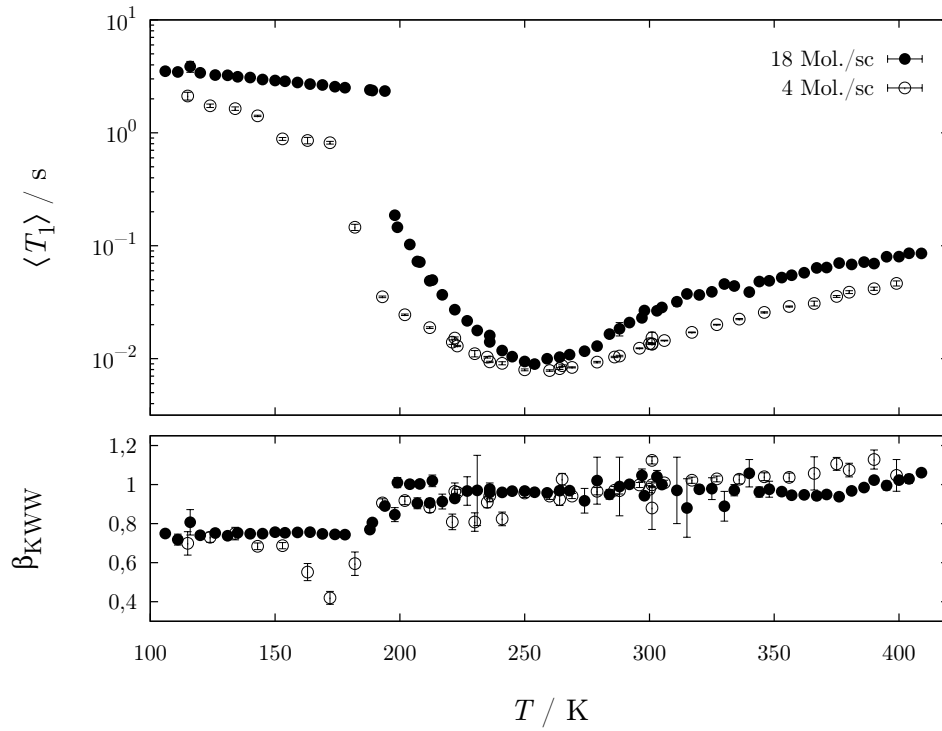


Abbildung 5.1: Temperaturabhängiger Verlauf der mittleren longitudinalen Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ und des Parameters β_{KWW} für die Proben NaBrY4 (leere Symbole) und NaBrY18 (ausgefüllte Symbole). Die Werte wurden durch die *Saturation Recovery*-Pulsfolge im homogenen Magnetfeld von 2,34 T und bei der zugehörigen Protonenfrequenz von 99,55 MHz ermittelt.

gestreckt exponentielle Funktion und das Vorgehen wurden bereits im Kapitel 4.2.2 auf Seite 157 vorgestellt. In der Abbildung 5.1 sind die sich daraus ergebenden mittleren longitudinalen Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ sowie die Streckungsparameter β_{KWW} für beide Proben über der Temperatur aufgetragen.

Bei beiden Proben durchläuft $\langle T_1 \rangle$ ein Minimum bei etwas mehr als 250 K. Auffällig ist jedoch, dass dieses Minimum bei der Probe NaBrY4 mit geringerem Wassergehalt deutlich breiter ausfällt: Die mittleren Relaxationszeiten sind hier bei allen Temperaturen kleiner als bei der Probe NaBrY18 mit höherem Wassergehalt. Der Unterschied ist am $\langle T_1 \rangle$ -Minimum mit 8 ms zu 9 ms eher gering, wohingegen sich im Bereich des stärksten Anstiegs von $\langle T_1 \rangle$ bei etwa 200 K fast ein Faktor zehn zwischen den Relaxationszeiten der unterschiedlich beladenen Proben ergibt. Unterhalb von 190 K bei der Probe NaBrY18 beziehungsweise 170 K bei der Probe NaBrY4 wird ein Plateau erreicht: Bei tieferen Temperaturen steigen die Relaxationszeiten nur sehr gering an. Das längste gemessene $\langle T_1 \rangle$ beträgt bei der gering beladenen

Probe gut zwei Sekunden, in der stärker beladenen Probe knapp vier Sekunden.

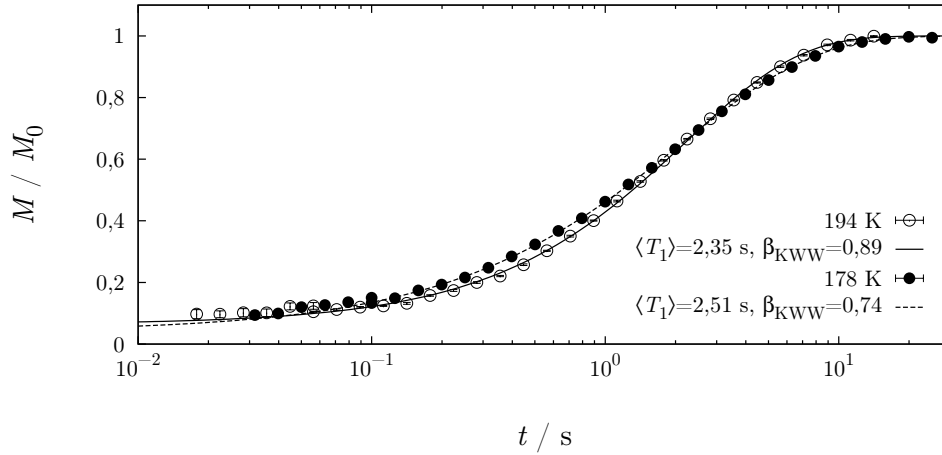


Abbildung 5.2: Magnetisierungsverläufe aus dem *Saturation Recovery*-Experiment an NaBrY18 bei 178 und 194 K. Die Relaxationszeiten unterscheiden sich nur wenig, der Streckungsparameter β_{KWW} dagegen deutlich. Bei tieferen Temperaturen ist der Magnetisierungsverlauf nicht mehr monoexponentiell.

Der Streckungsparameter β_{KWW} liegt oberhalb von 200 K bei den meisten Messungen im Bereich von eins. Die longitudinale Relaxation erfolgt also monoexponentiell. Bei Temperaturen unterhalb von 200 K nimmt β_{KWW} innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs bis auf einen Wert von etwa 0,75 ab und bleibt dann bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen wiederum konstant. Es fällt auf, dass die dadurch beschriebene Abweichung vom monoexponentiellen Magnetisierungsverlauf bei tiefen Temperaturen in etwa einhergeht mit dem Erreichen des Plateaus von $\langle T_1 \rangle$. Bei der Probe NaBrY4 weist der Verlauf von β_{KWW} im Übergangsbereich stärkere Schwankungen auf. Hier sinkt der Streckungsparameter im Extremfall bei 172 K auf fast 0,4 ab. Der Magnetisierungsverlauf ist also weit weniger monoexponentiell als in der stärker beladenen Probe. Die Unterschiede zwischen monoexponentiellem Magnetisierungsanstieg bei hohen Temperaturen und einem nicht mehr monoexponentiellen Verlauf bei tieferer Temperatur zeigt die Abbildung 5.2. Sie illustriert weiterhin die vergleichsweise gute Datenqualität der Messungen an der stärker beladenen Probe.

In der Abbildung 5.2 ist der Anstieg der Magnetisierung nur bis 30 Sekunden gezeigt. In verschiedenen Nachmessungen wurde die Magnetisierung bis zu Zeiten von 1000 Sekunden aufgezeichnet. Dabei wurde für die Probe NaBrY18 kein weiterer Anstieg der Magnetisierung festgestellt. Anders verhält es sich bei der geringer beladenen Probe NaBrY4. Bei einigen wenigen Messungen im Übergangsbereich zwischen 172 K und 235 K ergaben Langzeitmessungen der Magnetisierung bei dieser

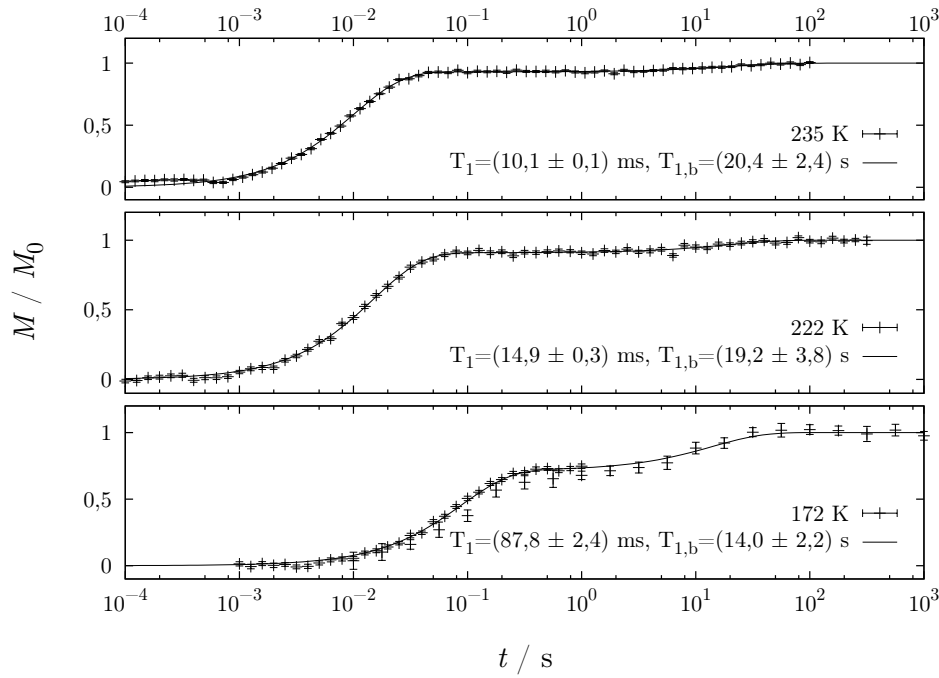


Abbildung 5.3: Verlauf der Magnetisierung bei einem *Saturation Recovery*-Experiment an der Probe NaBrY4 bei 172, 222 und 235 K. Anders als bei höheren oder tieferen Temperaturen und anders als bei der Probe NaBrY18 zeigt sich ein zweiter Anstieg der Magnetisierung auf einer Zeitskala von etwa 10 Sekunden. Für die Messungen hin zu langen Zeiten wurde die Anzahl der Wiederholungen bis auf acht reduziert, womit größere statistische Fehler einhergehen.

Probe einen zweiten Anstieg mit Zeitkonstanten zwischen sieben und 20 Sekunden. In der Abbildung 5.3 ist dieser Befund wiedergegeben. Demnach ist der Effekt bei Temperaturen von 222 K und 235 K zwar gering, gleichwohl ist der Betrag dieses zweiten Anstiegs deutlich größer als der statistische Fehler, dessen Wert sich hier aus der Wiederholung der Messungen ergibt. Denkbar wäre weiterhin ein systematischer Fehler, etwa eine Verunreinigung der Probe oder des Probenkopfes. Der Umstand, dass die Biexponentialität der longitudinalen Relaxation sich aber ausschließlich in dem oben beschriebenen Übergangsbereich bei rund 200 K zeigt, deutet jedoch darauf hin, dass der Effekt tatsächlich auf die Wassermoleküle in den Zeolithen zurückzuführen ist.

In der Abbildung 5.4 sind neben den mittleren longitudinalen Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ auch die Zeiten aufgetragen, die sich aus der Anpassung eines biexponentiellen Anstiegs an die Magnetisierungsverläufe in diesem Temperaturbereich ergeben. Der Anteil der langsam relaxierenden Komponente der Magnetisierung beträgt in

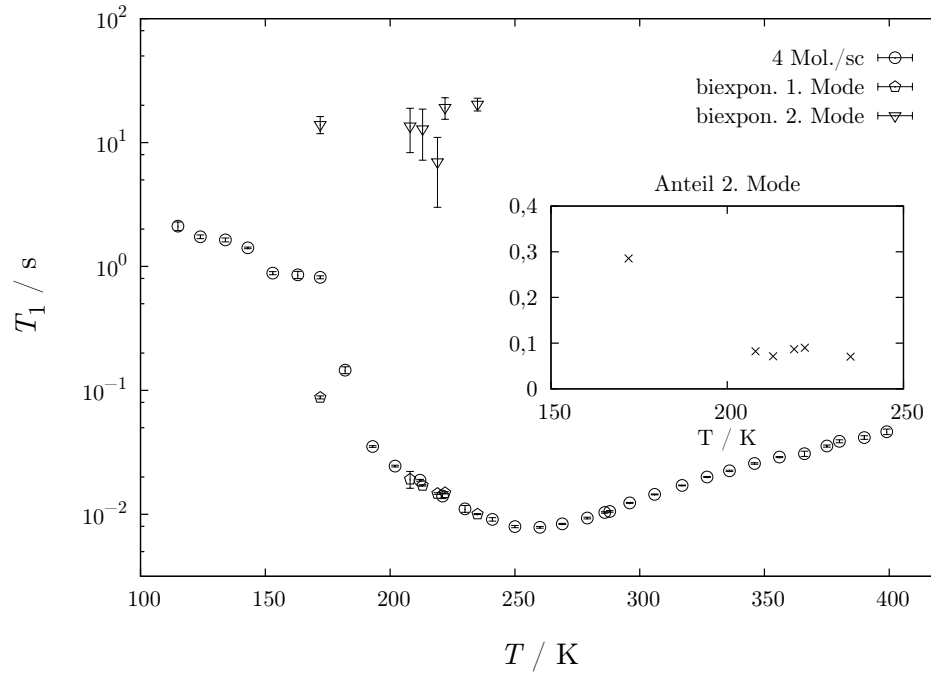


Abbildung 5.4: Hier ist noch einmal die mittlere longitudinale Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ für die geringer beladene Probe über der Temperatur aufgetragen. Anders als in der Abbildung 5.1 wurden zusätzlich die beiden Komponenten des biexponentiellen Anstieg der Magnetisierung im Übergangsbereich berücksichtigt. Die Relaxationszeit T_1 ist für die schnelle Komponente mit fünfeckigen und für die langsame Komponente mit dreieckigen Symbolen bezeichnet. Der Anteil dieser langsam relaxierenden Komponente an der Gesamtmagnetisierung ist in dem kleinen Diagramm aufgetragen und liegt außer bei der tiefsten Temperatur knapp unter zehn Prozent.

der Regel etwa 10 %, nur bei der Messung bei 172 K beträgt er fast ein Drittel. Die Zeitkonstanten des zweiten Anstiegs zeigen ausweislich der Auftragung keine eindeutige Temperaturabhängigkeit.

5.1.2 Auswertung und Einordnung der Protonenrelaxationszeiten

Wie erklärt sich die in Abbildung 5.1 wiedergegebene Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Protonen-Relaxationszeit? Im Kapitel 2.1.2 wurde die Relaxationszeit als empirische Größe eingeführt. Die soeben vorgestellten Messungen haben aber gerade ergeben, dass eine einfache monoexponentielle Funktion den Verlauf der gemessenen Magnetisierung nicht in allen Fällen zu beschreiben vermag. Tatsächlich ist die Theorie der Relaxationsprozesse alles andere als einfach. Hier ist nicht der

Raum für eine auch nur ansatzweise umfassende Darstellung dieser Theorie. Oliver Lips, der in seiner Dissertation die Bewegungsprozesse in schnellen Ionenleitern untersucht und dafür neben Diffusionsmessungen frequenzabhängige Relaxationsverläufe ausgewertet hat, bietet eine solche, sehr grundlegende Darstellung, die mit einer allgemeinen Betrachtung beginnt, wichtige Spezialfälle diskutiert und letztlich ein Modell für das untersuchte System entwickelt [138].

Die Relaxation, also die Veränderung einer zuvor manipulierten Magnetisierung zurück ins thermodynamische Gleichgewicht, beruht auf Wechselwirkungen zwischen einem betrachteten Kernspin und seiner Umgebung. Enthalten diese Wechselwirkungen Anteile bei der Larmorfrequenz, so ermöglicht dies Übergänge zwischen den Energieniveaus und damit eben eine Rückkehr ins thermische Gleichgewicht. Obwohl es sich streng genommen um eine Wechselwirkung zwischen einem oder mehreren Kernspins und der Umgebung handelt, vernachlässigt man für die Betrachtung den Energieübertrag in die eine Richtung, nämlich auf die Umgebung. Man behandelt die Umgebung (»Gitter«) demnach wie ein großes Wärmebad, dessen Temperatur sich durch einen geringfügigen Energieübertrag nicht ändert.

Eine mögliche Wechselwirkung, die zur Relaxation führt, ist die zwischen zwei gleichen, benachbarten Spins. Beide präzedieren im Idealfall mit der Larmorfrequenz um das äußere Magnetfeld. Betrachtet man nun einen der beiden Spins, so erzeugt der andere Spin am Ort des ersteren ein oszillierendes Feld. Dieses Feld ist in der Lage, Übergänge zwischen den Energieniveaus des betrachteten Spins zu induzieren. Makroskopisch gesehen führt dies zur transversalen Relaxation der Magnetisierung mit der charakteristischen Zeitkonstante T_2 . Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung sinkt nach Gleichung 2.39 mit $1/r^3$ bei zunehmendem Abstand der betrachteten Spins, die Relaxationszeit T_2 steigt dementsprechend.

Der eben vereinfacht für zwei isolierte Spins betrachtete Vorgang ist nur mit einem Energieaustausch zwischen diesen beiden Spins verbunden. Damit es letztlich zur Energieübertragung an die Umgebung und damit makroskopisch zur longitudinalen Relaxation kommt, bedarf es zusätzlich des Einflusses von thermischer Bewegung. Molekulare Bewegung verstärkt demnach die Wechselwirkung mit der Umgebung, wohingegen sie umgekehrt dem Energieübertrag zwischen benachbarten Spins entgegensteht: Im Festkörper, also in Abwesenheit einer Translationsbewegung, ist T_2 sehr kurz, in einer Flüssigkeit eher lang.

Für die grundlegende Beschreibung der Relaxation in einem Spinsystem müsste an dieser Stelle die Von-Neumann-Gleichung 2.51 gelöst werden, wobei der Hamiltonoperator alle relevanten zeitabhängigen Wechselwirkungen umfasst. Oliver Lips hat dieses Vorgehen in seiner Arbeit nachvollzogen, auf sie sei deshalb hier erneut verwiesen [138]. Für eine größere Menge Wasser ist vor allem die *intramolekulare* Dipol-Dipol-Wechselwirkung relevant. Zwar variiert der Abstand der Protonen im Wassermolekül kaum,⁴ doch ändert sich durch eine Rotationsbewegung, die in

⁴Vibrationsschwingungen des Wassermoleküls können vernachlässigt werden, da sie sich auf einer

der Regel auch Teil einer jeden Translationsbewegung des Wassermoleküls ist, der Winkel zwischen der Molekülachse und dem äußeren Feld, wodurch auch die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Protonen variiert. Die Betrachtung wird an dieser Stelle dadurch vereinfacht, dass lediglich zwei gleiche Kernspins mit identischem gyromagnetischen Verhältnis involviert sind. Für den Fall einer solchen homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung erhält man für die inverse longitudinale Relaxationszeit [122, 138]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 i(i+1) [J_1(\omega) + J_2(2\omega)]. \quad (5.1)$$

Für die transversale Relaxationszeit lässt sich analog unter denselben Bedingungen die folgende Vorhersage treffen [122, 138]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma^4 \hbar^2 i(i+1) [J_0(0) + 10 J_1(\omega) + J_2(2\omega)]. \quad (5.2)$$

Abgesehen von konstanten Vorfaktoren hängen die Relaxationsraten demnach von den Funktionen $J_q(\omega)$ ab; das sind Funktionen der spektralen Dichte, die angeben, mit welcher relativen Intensität die Frequenz ω in der Wechselwirkung enthalten ist. Mit $q=0$, $q=1$ und $q=2$ werden dabei die Anteile der spektralen Dichte bezeichnet, die die Gesamtmagnetisierung gar nicht verändern beziehungsweise ein- oder zweimal drehen. Das hängt damit zusammen, dass nur Übergänge möglich sind, bei denen sich der Gesamtdrehimpuls um $q\hbar$ ändert [87]. Dass die transversale Relaxation nicht notwendigerweise mit einem Energieübertrag an die Umgebung verbunden ist, wird an der Proportionalität von $1/T_2$ zur spektralen Dichte $J_0(0)$ deutlich [138]. Die Proportionalität der Relaxationsraten zu $J_1(\omega)$ und $J_2(2\omega)$ illustriert, dass Übergänge zwischen den Energieniveaus des Spinsystems dann wahrscheinlich sind, wenn die spektrale Dichte Beiträge bei den zugehörigen Übergangsfrequenzen enthält [87].

Die Funktionen der spektralen Dichte ergeben sich als Fouriertransformierte der Korrelationsfunktionen $G_q(t)$ gemäß dem Wiener-Chintschin-Theorem [138]:

$$J_q(\omega_q) = \int_{-\infty}^{\infty} G_q(t) e^{i\omega_q t} dt \quad (5.3)$$

Die Korrelationsfunktionen beschreiben die Magnetfeldfluktuationen aufgrund der molekularen Bewegung. An dieser Stelle geht nun also ein Bewegungsmodell in Vorhersage der Relaxationszeiten ein. Für eine isotrope Rotationsbewegung ist die Korrelationsfunktion durch eine einfache Exponentialfunktion mit der Korrelationszeit τ_c gegeben:

$$G(t) = G_0 e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (5.4)$$

verglichen mit den Relaxationsprozessen sehr schnellen Zeitskala abspielen und nur eine geringe Amplitude aufweisen [21].

Durch eine Fouriertransformation gemäß Gleichung 5.3 ergibt sich daraus eine Lorentzfunktion für die spektrale Dichte:

$$J(\omega) \sim \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (5.5)$$

Bei einer Pulverprobe, also zufälligen zum äußeren Magnetfeld orientierten Molekülen, stehen die winkelgemittelten Funktionen der spektralen Dichte im Verhältnis $\langle J_0 \rangle : \langle J_1 \rangle : \langle J_2 \rangle = 6 : 1 : 4$ zueinander [122, 138]. Damit und unter Berücksichtigung der Stärke und Abstandsabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Abstand der betrachteten Dipole: r) erhält man für die inverse longitudinale Relaxationszeit:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4(\omega\tau_c)^2} \right]. \quad (5.6)$$

Diesen Zusammenhang haben bereits Nicolaas Bloembergen, Edward Mills Purcell und Robert V. Pound (»BPP«) in einem der am häufigsten zitierten Artikel im Bereich der NMR hergeleitet [21].⁵ Und mehr als dies: Sie haben auf dieser Grundlage die Relaxationszeiten für Wasser konkret vorhergesagt und mit eigenen Messungen verglichen. Ebenso haben sie ihre Theorie auf andere Flüssigkeiten, auf Festkörper und Gase angewendet und die Vorhersagen anhand erster experimenteller Befunde überprüft.⁶

Der Zusammenhang 5.6 lässt sich für die beiden Grenzfälle langsamer und schneller Bewegung vereinfachen, je nachdem welcher Summand im Nenner der beiden Brüche

⁵Der Faktor $\frac{1}{2}$, den Bloembergen, Purcell und Pound in ihrer Gleichung 34, entsprechend der hier vorgestellten Gleichung 5.1, vor J_2 aufführen, ist falsch. Dementsprechend steht in ihrer Gleichung 46, die hier der Gleichung 5.6 entspricht, im zweiten Term der eckigen Klammer 2 anstelle von 4. Der Faktor $(\mu_0/4\pi)^2$ in der hier präsentierten Form kommt durch die Verwendung von SI-Einheiten hinzu.

⁶Der Amerikaner Edward Mills Purcell (1912-1997) erhielt 1952 gemeinsam mit dem gebürtigen Schweizer Felix Bloch den Nobelpreis für Physik. Beiden war zeitgleich und unabhängig voneinander als Leiter ihrer jeweiligen Arbeitsgruppe in Stanford (Bloch) und Harvard (Purcell) der Nachweis der Kernspinresonanz gelungen [166].

Felix Bloch (1905-1983) hatte 1933 aufgrund seiner jüdischen Herkunft Deutschland verlassen müssen, wo er in Leipzig bei Heisenberg als dessen erster Doktorand promoviert und später als Privatdozent gelehrt hatte. Nach Zwischenstationen in Zürich und Rom kam er 1934 nach Stanford. Dort gelang ihm Ende 1945 zusammen mit William Webster Hansen und Martin E. Packard der Nachweis eines NMR-Signals an einer Wasserprobe [20]. Bloch schlug das Konzept der Blochgleichungen vor, die in Kapitel 2.1.2 vorgestellt wurden [90].

In Harvard hatte Edward Mills Purcell gemeinsam mit Henry C. Torrey und Robert V. Pound die Kernspinresonanz in Paraffin nachgewiesen [172]. Kurz darauf stieß der Niederländer Nicolaas Bloembergen (*1920) zu der Gruppe. Dieser übernahm als Doktorand die praktische Arbeit im Labor. Seine später in Leiden eingereichte Dissertation deckt sich nach eigener Aussage in großen Teilen mit dem bekannten »BPP«-Artikel. Bloembergen erhielt 1981 den Physiknobelpreis für seinen Beitrag zur Entwicklung der Laserspektroskopie. Ein ausführliches Interview mit ihm findet sich auf den Seiten des *American Institute of Physics*: <http://www.aip.org/history/ohilist/4511.html> (Stand 6.2.2012).

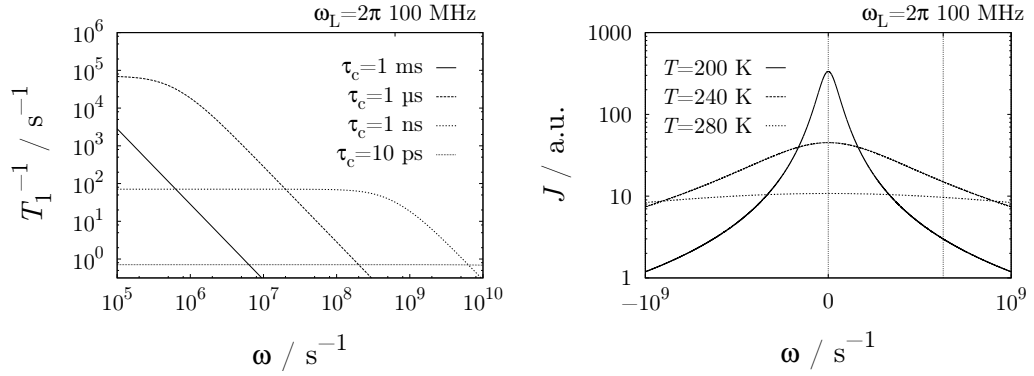


Abbildung 5.5: Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate $1/T_1(\omega)$ für verschiedene Relaxationszeiten (links) und der spektralen Dichte $J(\omega)$ für verschiedene Temperaturen (rechts) nach dem BPP-Modell. Die linke Auftragung verdeutlicht den Übergang zwischen frequenzunabhängigem Verhalten der Relaxationsrate und der Abhängigkeit $T_1^{-1} \sim \omega^{-2}$ bei $\omega\tau \approx 1$.

Die rechte Auftragung wurde für eine willkürliche Aktivierungsenergie von 20 kJ/mol und $\tau_{c0} = 10^{-13} \text{ s}$ erstellt. Sie veranschaulicht, dass die lorentzförmige Funktion der spektralen Dichte unter diesen Bedingungen und der Annahme, dass die Korrelationszeit Arrheniusverhalten zeigt, bei der gewählten Larmorfrequenz für mittlere Temperaturen ein Maximum durchläuft. Bei hohen Temperaturen ist die spektrale Dichte weitgehend unabhängig von der Frequenz.

in der eckigen Klammer überwiegt. Es gilt unter Verwendung der Abkürzung C für alle Faktoren vor der Klammer für den Fall $\omega\tau_c \ll 1$, also bei schneller Bewegung:

$$\frac{1}{T_1} \approx C 5\tau_c \quad (5.7)$$

Im anderen Grenzfall für $\omega\tau_c \gg 1$ und demnach bei langsamer Bewegung gilt dagegen:

$$\frac{1}{T_1} \approx C \frac{2}{\omega^2 \tau_c} \quad (5.8)$$

Während die Relaxationsrate bei schneller Bewegung somit proportional zur Korrelationszeit der Bewegung und unabhängig von der Larmorfrequenz ist, ergibt sich bei langsamer Bewegung eine Proportionalität zu $(\omega^2 \tau_c)^{-1}$. Den Übergang zwischen beiden Bereichen bildet das Maximum der Relaxationsrate $1/T_1$ beziehungsweise das Minimum der Relaxationszeit T_1 bei $\omega\tau = 0,6158$. In der Abbildung 5.5 wird dieser Zusammenhang für verschiedene Korrelationszeiten veranschaulicht.

Für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit haben Bloembergen, Purcell und Pound ein Arrheniusverhalten angenommen:

$$\tau_c(T) = \tau_{c0} e^{\frac{E_A}{k_B T}} \quad (5.9)$$

Welchen Einfluss dadurch die Temperatur auf die spektrale Dichtefunktion besitzt illustriert die rechte Auftragung in Abbildung 5.5. Bei höherer Temperatur ist die Verteilung breiter und weitgehend frequenzunabhängig. Dem entspricht der Grenzfall kurzer Relaxationszeiten und damit schneller Bewegung.

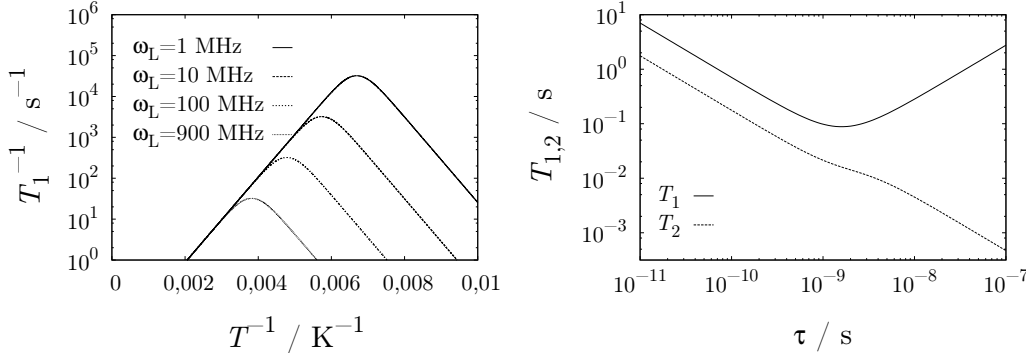


Abbildung 5.6: Links die Relaxationsraten T_1^{-1} für verschiedene Larmorfrequenzen ω_L aufgetragen über der inversen Temperatur nach dem BPP-Modell. Am Maximum der Kurven gilt jeweils $\omega_L \tau_c = 0,6158$. Die Steigungen der Kurven für im Grenzfall hoher oder tiefer Temperaturen liefern die Aktivierungsenergie E_A . Bei hohen Temperaturen ist T_1^{-1} unabhängig von ω_L . Für die Auftragung wurde wie in der Abbildung 5.5 eine Aktivierungsenergie von 20 kJ/mol und $\tau_{c0} = 10^{-13}$ s angenommen. Da diese Werte weitgehend willkürlich gewählt sind, ist kein direkter Vergleich mit dem Experiment möglich.

Rechts die Relaxationszeiten $T_1(\tau_c)$ und $T_2(\tau_c)$ nach dem BPP-Modell für eine Larmorfrequenz von 99,55 MHz und einen Protonenabstand im Wassermolekül von 1,514 Å. Die beiden Kurven unterscheiden sich im Bereich schneller Bewegung ($\omega_L \tau_c \ll 1$) durch den Faktor 10/3 [122]. Die Veränderung der transversalen Relaxationszeit T_2 beim Übergang zum Festkörper ist in der BPP-Theorie nicht enthalten.

Trägt man unter den genannten Annahmen die Spin-Gitter Relaxationsrate T_1^{-1} über der inversen Temperatur auf, so erhält man für unterschiedliche Larmorfrequenzen ω_L ein Verhalten, wie es in der linken Auftragung von Abbildung 5.6 wiedergegeben ist. Experimentell wird dieses von Bloembergen, Purcell und Pound vorhergesagte Verhalten für entsprechende Systeme sehr gut bestätigt [21,87]. Am Maximum der Kurven gilt jeweils $\omega_L \tau_c \approx 1$, so dass sich durch eine entsprechende Messung die Korrelationszeit τ_c bei der zugehörigen Temperatur bestimmen lässt. Bei niedrigeren oder höheren Temperaturen liefert die Steigung der Kurven die Aktivierungsenergie E_A des zugrunde liegenden Prozesses. Auch anhand dieser Auftragung wird ersichtlich, dass die Relaxationszeit und -rate im Grenzfall hoher Temperaturen unabhängig von der Larmorfrequenz ist.

Welche Schlüsse lassen sich aus dem BPP-Modell im Hinblick auf die Auswertung des Experiments ziehen, gesetzt alle Voraussetzungen zur Anwendung des Modells wären gegeben? Um tatsächlich Relaxationszeiten temperaturabhängig vorherzusa-

gen, müssten Korrelationszeiten für die molekulare Bewegung zur Verfügung stehen. Bloembergen et al. behelfen sich an dieser Stelle durch eine Abschätzung auf Grundlage der Viskosität und Diffusivität des Wassers [21]. Möchte oder kann man sich nicht darauf verlassen, bleibt nur die Auswertung des experimentell bestimmten T_1 -Minimums im Hinblick auf die Korrelationszeit bei dieser Temperatur: Ausweislich der Auftragung 5.1 liegt das Minimum für beide Proben bei (256 ± 6) K. Unter Verwendung der Larmorfrequenz von 99,55 MHz errechnet sich für das T_1 -Minimum bei dieser Temperatur eine Korrelationszeit von $\tau_c = 0,6158/\omega_L = 6,2$ ns. Wird dieser Wert für die Korrelationszeit wiederum in die Gleichung 5.6 eingesetzt, so erhält man eine Vorhersage für die Relaxationsrate am T_1 -Minimum. Je nachdem welchen Wert man als intramolekularen Protonenabstand einsetzt, ergeben sich Relaxationszeiten zwischen 5,0 und 6,3 ms, beides ist kleiner als die tatsächlich gemessenen minimalen Relaxationszeiten von 7,8 ms in NaBrY4 und 9,0 ms in NaBrY18.⁷ Sind alle notwendigen Voraussetzungen gegeben, kann weiterhin aus den Flanken zu beiden Seiten des T_1 -Minimums die Aktivierungsenergie gemäß den Gleichungen 5.8 und 5.7 in Verbindung mit Gleichung 5.9 bestimmt werden. Die Steigung ist demnach direkt durch den Ausdruck $\pm E_A/k_B$ gegeben. Für beide Proben NaBrY wurde ungeachtet der möglicherweise fehlenden Voraussetzungen diese Auswertung unternommen, die Ergebnisse der Anpassungen sind in der Abbildung 5.7 für die mit 18 Molekülen beladene Probe und in Abbildung 5.8 für die geringer beladene Probe wiedergegeben.

Die Auftragungen zeigen jeweils die inverse Relaxationsrate, wie sie aus mittleren Relaxationszeiten bestimmt wurde. Für die Anpassung der Exponentialfunktionen wurden die Bereiche um das T_1 -Minimum sowie hin zu sehr tiefen Temperaturen ausgespart. Für die mit vier Molekülen beladene Probe ergibt sich sowohl oberhalb wie unterhalb des T_1 -Minimums eine Aktivierungsenergie von etwa 12 kJ/mol. Bei der stärker beladenen Probe ist die Aktivierungsenergie im Tieftemperaturbereich mit knapp 22 kJ/mol fast doppelt so groß, während sich bei Temperaturen oberhalb von 250 K kein eindeutiges Bild ergibt: Hier verändert sich die Steigung bei etwa 320 K: Zwischen 280 K und 320 K erhält man einen Wert von 16 kJ/mol, bei höheren Temperaturen dagegen liegt die Aktivierungsenergie bei etwa 11 kJ/mol.

Doch lässt sich das von Bloembergen et al. für die Relaxation in Flüssigkeiten entwickelte Modell überhaupt auf das vorliegende System anwenden? Sind die notwendigen Voraussetzungen erfüllt? Rekapitulieren wir kurz die Annahmen, die zum BPP-Modell geführt haben:

1. Bei der Herleitung der Gleichung 5.1 wurde nur die *intramolekulare* Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt. Was für eine größere Menge Wasser zutreffend ist, dürfte für Wasser in Zeolithen eine allzu grobe Vereinfachung sein. Die Relaxations-

⁷Der Abstand der Protonen in einem freien Wassermolekül beträgt 1,514 Å [167]. Im Eis ist der Winkel zwischen den O-H-Bindungsarmen aufgrund der tetraedrischen Kristallstruktur erhöht, das vergrößert auch den Abstand der Protonen voneinander. Cohen-Addad und Farges sowie Pfeifer rechnen mit einem Wert von 1,58 Å [32, 169]. Die hier genannten Relaxationszeiten wurden mit einem Wert von 1,52 Å (6,3 ms) beziehungsweise 1,58 Å (5,0 ms) berechnet.

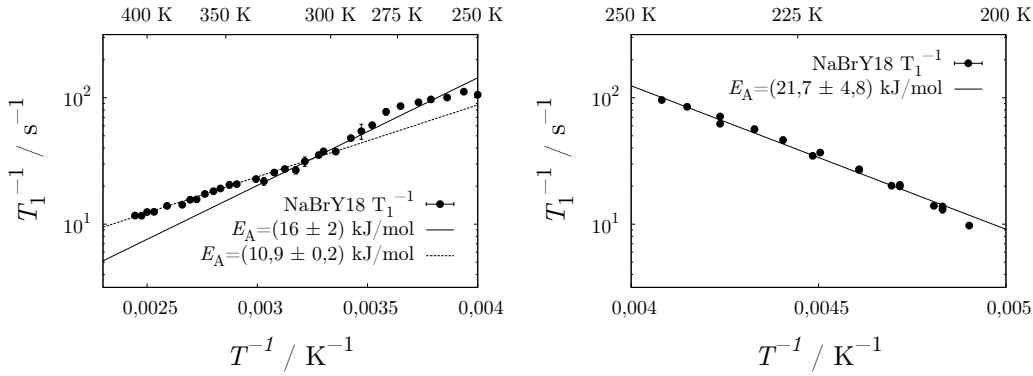


Abbildung 5.7: Mittlere ^1H -Relaxationsraten der Probe NaBrY18 über der inversen Temperatur, links im Temperaturbereich oberhalb des T_1 -Minimums, rechts bei tiefen Temperaturen unterhalb des T_1 -Minimums. Aus der Steigung der Flanken wurden gemäß den Gleichungen 5.8 und 5.7 unter der Annahme von Arrheniusverhalten für die Korrelationszeit nach Gleichung 5.9 Aktivierungsenergien bestimmt. Im Hochtemperaturbereich verändert sich die Steigung zu hohen Temperaturen hin, hier wurden deshalb Teilbereiche der Daten getrennt ausgewertet. Im Tieftemperaturbereich wurde der Übergang hin zu konstant kleinen Relaxationsraten unterhalb von 200 K ausgeblendet.

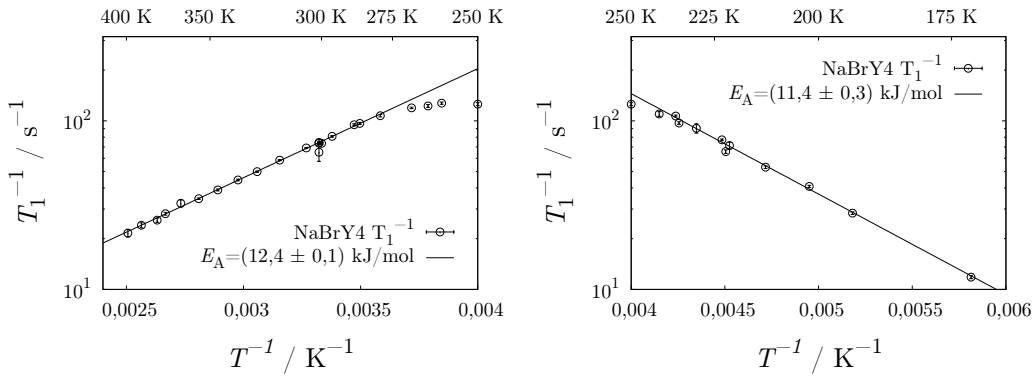


Abbildung 5.8: Auftragungen analog zu Abbildung 5.7, hier die mittleren ^1H -Relaxationsraten für die Probe NaBrY4 über der inversen Temperatur. Der Bereich um das T_1 -Minimum wurde für die Anpassung ausgespart, ebenso die sehr kleinen Relaxationsraten bei geringen Temperaturen.

raten werden hier auch durch die Kationen beeinflusst, an denen die Wassermoleküle vorzugsweise adsorbiert sind. Ein Austausch der Kationen verändert die Relaxationszeiten [145].

2. Vereinfachend wurde weiterhin angenommen, dass nur homonukleare Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Davon kann man ausgehen, wenn man nur herkömmliche Wassermoleküle betrachtet, da das mit Abstand häufigste Sauerstoffisotop ^{16}O keinen Kernspin besitzt. Damit übersieht man allerdings die teilweise Deuterierung

des Wassermoleküle und die bereits im ersten Punkt angesprochenen Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen. Das einzige natürlich vorkommende Natriumisotop ^{23}Na trägt den Kernspin $3/2$, sämtliche Siliziumatome des Zeolithgerüsts besitzen einen Kernspin $5/2$.⁸

3. Die Annahme monoexponentieller Korrelationsfunktion ist im Fall von isotroper Rotationsdiffusion oder Zweiplatzsprüngen korrekt, aber nicht notwendigerweise im allgemeinen Fall [122]. Insbesondere wird die Translationsdiffusion nicht durch eine solche Korrelationsfunktion beschrieben, da sie eine Korrelationszeit τ_c voraussetzt, nach der im Mittel die Wechselwirkung verschwindet, was bei einem Diffusionsprozess bedeuten würde, dass einer der Wechselwirkungspartner sich nach dieser Zeit unendlich weit entfernt haben müsste [138].

4. Schließlich wurde angenommen, dass der Bewegungsprozess thermisch aktiviert ist und die Korrelationszeiten demnach ein Arrheniusverhalten zeigen.

Die gemessenen Relaxationsraten zeigen ausweislich der Abbildung 5.8 zumindest für die geringer beladene Probe Arrheniusverhalten. Es scheint demnach diesbezüglich nicht notwendig zu sein, das BPP-Modell zu erweitern und beispielsweise eine Verteilung der Relaxationszeiten anzunehmen. Demgemäß ist es auch nicht völlig abwegig, die Aktivierungsenergien aus den vorliegenden Daten zu ermitteln. Offen bleiben muss jedoch die Frage, welchen Bewegungsprozess diese Energien beschreiben. Das gilt auch für die zuvor für das T_1 -Minimum berechneten Korrelationszeiten.⁹ Im hexagonalen Eis lässt sich bei tiefen Temperaturen mittels der Deuteronen-NMR ein zweischrittiger Prozess bei der Bewegung eines Wassermoleküls im Rahmen der Defektdynamik identifizieren. Beide Elementarschritte werden dabei durch Korrelationszeiten beschrieben, die einem Arrheniusverhalten folgen [73].

Bereits 1966 hat Jean-Pierre Cohen-Addad im Rahmen seiner Doktorarbeit am Institut Fourier in Grenoble zusammen mit J.-P. Farges die Relaxation in NaA- und NaX-Zeolithen temperaturabhängig gemessen [32]. Die Messungen sind nur begrenzt mit den vorliegenden Messungen an den NaBrY-Zeolithen zu vergleichen, zumal die Larmorfrequenzen nur bei 10 und 22 MHz lagen. Bemerkenswert ist aber durchaus, dass auch bei diesen Messungen die Proben bei geringerer Beladung – es wurden 3-4, 11 und 30 Moleküle je Käfig untersucht – eine insgesamt deutlich geringere Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit gezeigt haben

⁸Vor diesem Hintergrund könnten frequenzabhängige Relaxationsmessungen zu weiteren Erkenntnissen führen. Versuchsweise wurden durch Holger Stork *Field-Cycling*-Messungen an der NaA-Probe durchgeführt, die jedoch keinen Polarisationstransfer anzeigten. Das mag daran liegen, dass das gyromagnetische Verhältnis $\gamma_{^{23}\text{Na}} = 7,081 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ des vor allem infrage kommenden ^{23}Na zu klein ist, so dass sich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den Protonen auch bei einer geringen Bewegung der Wassermoleküle herausmittelt.

⁹Eine Möglichkeit, die Ursache der gemessenen Relaxation herauszufinden, stellt die Relaxationsanalyse dar, wie sie von Harry Pfeifer vorgeschlagen wird [169]. Dabei werden die Relaxationsmessungen nacheinander an Proben wiederholt, bei denen einmal die adsorbierten Moleküle und schließlich die adsorbierende Substanz (teil-)deutert werden. Eine (ausbleibende) Änderung der Relaxationsrate lässt jeweils auf die dominierende Wechselwirkung schließen.

als die stärker beladenen Proben. Insbesondere unterhalb des T_1 -Minimums bei etwa 250 K fällt bei den voll beladenen Proben die Relaxationsrate viel stärker ab als bei den geringer beladenen Proben. Erklärt wird dies von den Autoren dadurch, dass die Moleküle bei höherer Beladung stärker an die Wände der Kavitäten und an benachbarte Wassermoleküle gebunden seien, wohingegen bei schwacher Beladung allein die Wechselwirkung mit den Wänden die Bewegung hemmen würde.¹⁰ Dies widerspricht indes fundamental den oben in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Erkenntnissen von Lechert und Henneke, wonach die zuerst adsorbierten Wassermoleküle sehr fest an das Zeolithgerüst gebunden seien, was an ihren deutlich längeren Korrelationszeiten erkennbar sei [133]. Dazu ist anzumerken, dass die Auswertung der vorliegenden Messungen für die Temperatur des T_1 -Minimums annähernd gleiche Korrelationszeiten für die beiden unterschiedlich beladenen Proben ergeben hat. Diese Widersprüche lassen sich letztlich nicht klären, weil die Systeme und Messbedingungen (Temperatur, Magnetfeld), von denen berichtet wird, zu unterschiedlich sind.

Ein breiteres T_1 -Minimum und ein flacherer Verlauf der Relaxationsraten kann eine Folge von paramagnetischen Verunreinigungen sein [138]. Die Relaxation in der Nähe von paramagnetischen Zentren ist häufig sehr viel schneller als im eigentlichen Probenmaterial. Durch Wechselwirkungen und Diffusionsprozesse überträgt sich die Magnetisierung auf die Umgebung der Zentren und unter Umständen auf die gesamte Probe. Eine Berücksichtigung der Relaxation an paramagnetischen Zentren ist sehr schwierig. Nun ist aber das T_1 -Minimum der Probe NaBrY18 weniger stark verbreitert und auch der übrige Verlauf der Relaxationsrate zeigt keine typischen Merkmale für den Einfluss paramagnetischer Zentren.¹¹ Dass aber nur eine der beiden Proben Verunreinigungen zeigt, ist auszuschließen. Damit wird jedoch auch eine der beiden in Kapitel 4 diskutierten Möglichkeiten, den Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei kleinem Streuvektor Q zu erklären, unwahrscheinlich: Einen Magnetisierungsverlust diffundierender Wassermoleküle an der Oberfläche der Kristallite infolge von schneller Relaxation in diesem Bereich sollte man zumindest bei tieferen Temperaturen, wenn kein schneller Austausch mehr gegeben ist, auch an den Relaxationsmessungen erkennen können.

Festzuhalten bleibt, dass die vorliegenden Messergebnisse mit den in der Literatur

¹⁰Aufgrund der stark unterschiedlichen T_1 - und T_2 -Zeiten und der ebenfalls voneinander abweichenden Aktivierungsenergien schlagen die Autoren ein Modell vor, dass darauf basiert, die Ursache für die T_1 -Relaxation in der Rotation der Moleküle zu suchen und die T_2 -Relaxation auf intermolekulare Wechselwirkungen infolge der Translationsdiffusion zurückzuführen. Beide Prozesse würden durch Korrelationszeiten beschrieben, die einem Arrheniusverhalten folgen.

¹¹Frequenzabhängige Relaxationsmessungen könnten den Einfluss paramagnetischer Verunreinigungen deutlicher ans Licht bringen, denn deren Einfluss zeigt sich vor allem bei hohen Frequenzen, wo es unter Umständen zu zwei T_1 -Minima kommt, wohingegen die charakteristische Verschiebung des Minimums zu höheren Temperaturen, wie in Abbildung 5.6 dargestellt, ausbleibt. Die Zusammenhänge sind ausführlich in der Dissertation von Oliver Lips erläutert, insbesondere die dortige Abbildung 4.7 ist für den Vergleich sehr hilfreich [138].

vorgestellten Befunden weitgehend übereinstimmen, wenn man abweichende Larmorfrequenzen und Probenzusammensetzung berücksichtigt. Das betrifft die Lage des T_1 -Minimums, die minimalen Relaxationszeiten im Bereich weniger Millisekunden, die am T_1 -Minimum berechneten Korrelationszeiten von einigen Nanosekunden, selbst das Verhältnis zwischen longitudinaler und transversaler Relaxationszeit $T_1/T_2 = 5$ ist am T_1 -Minimum für beide Proben exakt so groß wie von Pfeifer et al. angegeben [170].

Wie die Ergebnisse der Relaxationsmessungen zu deuten sind, bleibt demnach insgesamt unklar. Einiges scheint darauf hinzudeuten, dass unterschiedliche Prozesse nebeneinander ablaufen, die sich in den meisten Fällen nach außen hin nicht unterscheiden lassen. In einem so heterogenen System wie den untersuchten Zeolithen, muss man davon ausgehen, dass verschiedene Bereiche innerhalb der Käfige existieren, die sich im Hinblick darauf unterscheiden, wie schnell dort die Protonenrelaxation erfolgt. Darauf deuten auch alle Berichte in der Literatur. Bei höheren Temperaturen sorgt ein schneller Austausch zwischen den Bereichen dafür, dass man gemäß der in Kapitel 3.1 auf Seite 103 vorgestellten Theorie von Zimmerman und Brittin eine mittlere Relaxationszeit misst [219]. Diese Relaxationszeit hängt davon ab, wie stark die Bereiche gewichtet sind, das bedeutet, wie viele Wassermoleküle dort jeweils adsorbiert sind. Das erklärt, weshalb je nach Beladung unterschiedliche Relaxationszeiten gemessen werden, sofern die Bereiche die Wassermoleküle nicht gleichmäßig adsorbieren. Nur bei einem langsamen Austausch zwischen den Bereichen erwartet man nach Zimmerman und Brittin eine zweistufige Relaxation. Geringe Hinweise dafür liefern die Messungen an der geringer beladenen Probe in Abbildung 5.2.

Die Veränderungen bei den T_1 -Relaxationszeiten im Temperaturbereich zwischen 170 und 190 K, aber auch die später noch vorzustellenden T_2 -Relaxationszeiten und Deuteronenspektren deuten gemeinsam darauf hin, dass die Wassermoleküle hier drastisch an Beweglichkeit verlieren und dass somit bei tieferen Temperaturen ein festkörperähnlicher Zustand erreicht ist. Bei diesen tiefen Temperaturen ergeben die Messungen an beiden Proben nicht mehr monoexponentielle Relaxationsverläufe, leicht ablesbar an einem Streckungsparameter β_{KWW} kleiner als eins.

Dass eine Verteilung der Relaxationszeiten vorliegt, ist nach den oben vorgenommenen Überlegungen wenig erstaunlich. Es mag hingegen überraschen, dass die Magnetisierung während der bei diesen Temperaturen vergleichsweise langen Relaxationszeit T_1 innerhalb der Probe nicht durch Spindiffusion ausgeglichen wird. Bei der Spindiffusion tauschen benachbarte Spins in einer Art Flip-Flop-Prozess vermittelt durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ihre Polarisation aus. So gleicht sich die Magnetisierung innerhalb eines größeren Bereichs aneinander an, ohne dass damit eine Bewegung der Moleküle verbunden wäre. Die Ausbreitung der Spindiffusion lässt sich durch einen zugehörigen Diffusionskoeffizienten D_S beschreiben, der vom Abstand der Kernspins sowie von der transversalen Relaxationszeit im Festkörper

abhängt. Nach Bloembergen gilt näherungsweise der folgende Zusammenhang [22]:

$$D_S \approx \frac{r^2}{50 T_2} \quad (5.10)$$

Unter Verwendung der bei tiefen Temperaturen gemessenen Relaxationszeit T_2 von $50 \mu\text{s}$ und einem Abstand der Protonen im Wassermolekül von $1,58 \text{ \AA}$ errechnet sich D_S zu $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$. Das ist sehr wenig verglichen mit dem Diffusionskoeffizienten der Wassermoleküle bei höheren Temperaturen und doch bedeutet es, dass die Magnetisierung sich innerhalb der longitudinalen Relaxationszeit $T_1 = 3 \text{ s}$ auf Entfernungen von über 10 nm einander angleichen sollte. Das übersteigt die Abmessungen eines Superkäfigs um fast den Faktor Zehn.

Wie lässt sich vor diesem Hintergrund verstehen, dass die Relaxationszeiten gleichwohl eine Verteilung aufweisen? Eine Überlegung geht dahin, dass die Spindiffusion aufgrund der Clusterbildung der Wassermoleküle auf kleinere Bereiche beschränkt bleiben muss. Zwischen diesen Bereichen würde es schlicht an Kernspins mangeln, die die Spindiffusion weitertragen könnten. Solche voneinander isolierten Bereiche wären auch ein möglicher Ansatz, um die zweistufige Relaxation bei der Probe NaBrY18 im Übergangsbereich zu deuten.

5.1.3 Temperaturabhängige Magnetisierung und transversale Relaxation

Nach dem Curieschen Gesetz sollte die Gleichgewichtsmagnetisierung eines Spinsystems im äußeren Magnetfeld proportional mit der inversen Temperatur zunehmen [125]. Zu hohen Temperaturen hin wird die Magnetisierung geringer, da die thermische Energie gegenüber der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus im Magnetfeld ansteigt, wodurch die Besetzungszahldifferenz zwischen den Niveaus nach der Boltzmannstatistik abnimmt.

In der Abbildung 5.9 ist die Magnetisierung, die man unmittelbar nach einem 90° -Puls misst, über der inversen Temperatur aufgetragen. Tatsächlich nimmt die Magnetisierung über einen gewissen Bereich annähernd proportional zur inversen Temperatur zu. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 230 K fällt dann jedoch die gemessene Magnetisierung drastisch bis annähernd auf null ab.

Was geschieht dort? Der Magnetisierungsschwund beruht auf einer ungünstigen Kombination aus dem Verhalten der Probe bei tiefen Temperaturen und messtechnischen Einschränkungen: Wenn weiter oben davon berichtet wurde, dass die Magnetisierung unmittelbar nach der Einstrahlung eines 90° -Pulses gemessen wurde, so kann die Signalaufnahme in der Praxis nicht zeitgleich mit der noch laufenden Einstrahlung des Pulses beginnen, zumal der Puls selbst auch eine endliche Länge aufweist. Solche Totzeiteffekte bedingen eine Wartezeit zwischen Ende des Pulses und Beginn der Datenaufnahme von einigen wenigen Mikrosekunden. Im vorliegenden Fall wurde eine Wartezeit von $20 \mu\text{s}$ eingestellt. Nun bleibt aber die

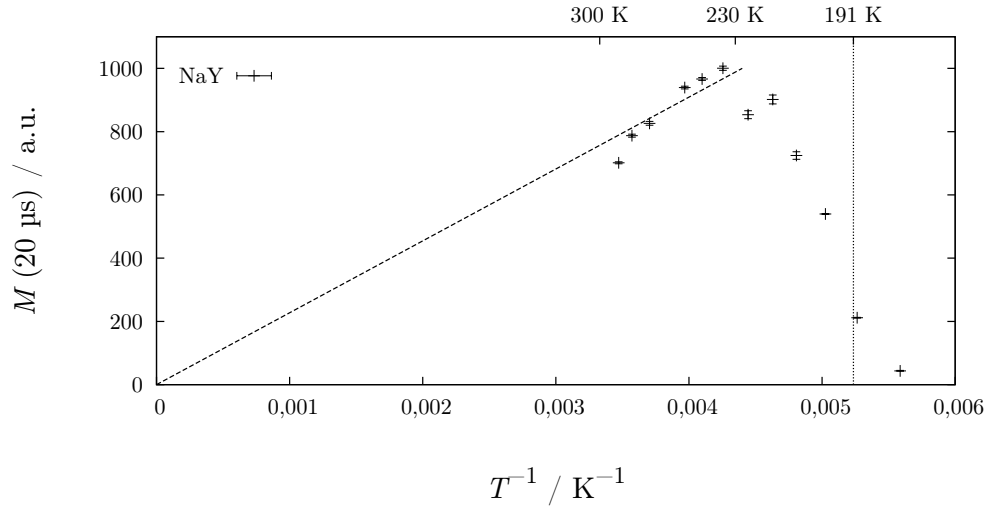


Abbildung 5.9: Die Magnetisierung $t = 20 \mu\text{s}$ nach einem 90° -Puls, hier gemessen am Beispiel der Probe NaY. Gestrichelt ist eine Proportionalität $M \sim 1/T$ skizziert. Es handelt sich dabei nicht um eine vollständige Vorhersage, vielmehr wurde die Steigung alleine nach Augenmaß angepasst. Punktiert ist die Temperatur von 191 K markiert, die Hansen et al. gemäß ihrer modifizierten Kelvingleichung für den »*low-temperature phase transition*« im Zeolithen NaY vorhersagen [84]. Vergleiche dazu die Darstellung im Kapitel 3.1 auf Seite 106.

Magnetisierung während dieser $20 \mu\text{s}$ nicht konstant. Vielmehr unterliegt sie der Relaxation. Die transversale Relaxation ist nun aber bei kleinen Temperaturen im Festkörper sehr kurz, ebenfalls im Bereich von Mikrosekunden. Das erklärt die scheinbare Abweichung vom Curieschen Gesetz in der Abbildung 5.9.¹²

Im Versuch wurde die transversale Relaxationszeit T_2 nicht durch die Aufnahme des Signals in unterschiedlichen Abständen nach einem 90° -Puls, sondern unter der Verwendung der Hahnechopulsfolge bestimmt. Damit umgeht man das Totzeitproblem bis zu einem gewissen Grad. Die Resonanzfrequenz im homogenen Feld betrug 99,55 MHz, die Dauer eines 90° -Pulses lag bei etwa $1 \mu\text{s}$, die Zeit zwischen 90° - und 180° -Puls wurde zumeist in 37 Schritten zwischen $10 \mu\text{s}$ und 10 ms variiert und jede

¹²Auftragungen von der Art wie in Abbildung 5.9 sind nicht unproblematisch. Denn in der Laborwirklichkeit hängt das gemessene Signal – das hier strenggenommen aufgetragen ist – nicht alleine von der Magnetisierung ab, sondern außerdem nicht unerheblich von der Güte und Resonanzfrequenz des Schwingkreises im Probenkopf, der ebenfalls der Temperaturänderung unterworfen ist. Gewöhnlich wird deshalb der Schwingkreis bei veränderter Temperatur manuell angepasst, um immer das bestmögliche Signal zu erhalten. Das ist hier gezielt unterblieben. Aus diesem Grund stammt die gezeigte Messung auch nicht von einer der NaBrY-Proben, wo eben laufend eine entsprechende Optimierung stattgefunden hat, sondern von der versuchsweise gemessenen Probe NaY.

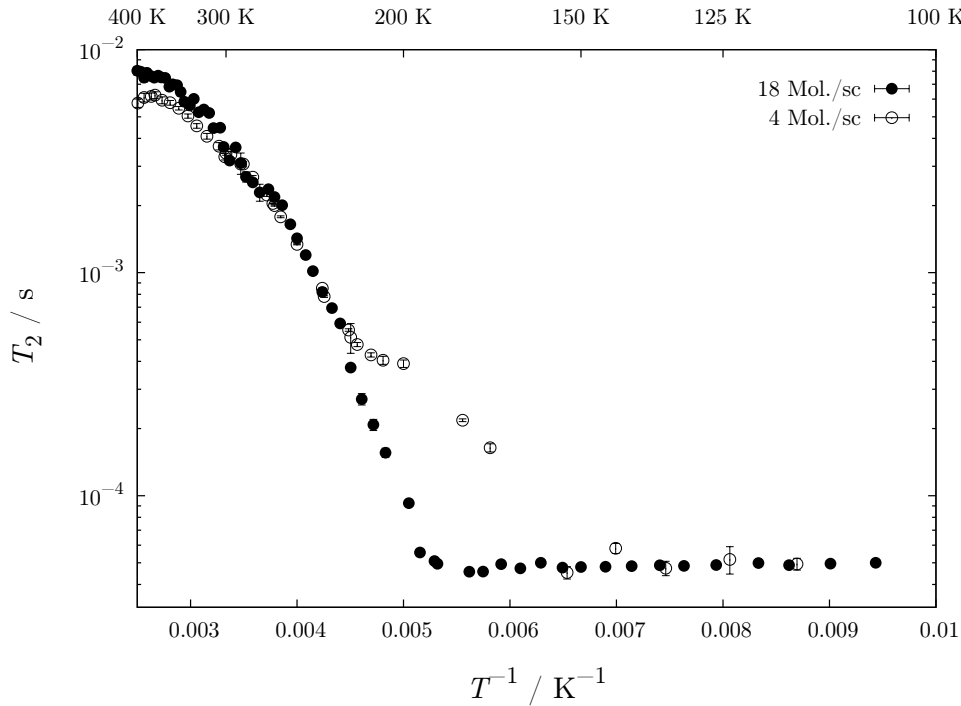


Abbildung 5.10: Transversale Relaxationszeit T_2 in den Proben NaBrY4 (leere Kreise) und NaBrY18 (ausgefüllte Kreise) über der inversen Temperatur, gemessen mittels der Hahnechopulsfolge im homogenen Feld bei 99,55 MHz. Bei hohen Temperaturen stimmen die Relaxationszeiten überein. Ebenso bei sehr tiefen Temperaturen, wenn T_2 einen konstanten Wert von etwa 50 μs annimmt. Im Übergangsbereich zeigt die geringer beladene Probe ein abweichendes Verhalten.

Einzelmessung wurde 30 Mal wiederholt. In der Abbildung 5.10 sind die so an den beiden Proben NaBrY gemessenen Relaxationszeiten über der inversen Temperatur aufgetragen.

Der Verlauf der transversalen Relaxationszeiten stimmt demnach für beide Proben bei hohen Temperaturen überein. Bei sehr hohen Temperaturen oberhalb von 300 K flacht der Verlauf für beide Proben etwas ab, darunter lässt sich der Verlauf in etwa durch ein Arrheniusverhalten beschreiben. Unterhalb von etwa 230 K weichen die Verläufe für beide Proben dann voneinander ab: Während bei der stärker beladenen Probe die Relaxationszeit weiter in gleichem Maße abnimmt, bis bei etwa 185 K recht abrupt ein konstanter Wert von 50 μs erreicht wird, knickt der Verlauf bei der schwächer beladenen Probe unterhalb von 230 K leicht auf ein kurzes Plateau ab, ehe die Relaxationszeit dann ebenfalls auf den konstanten Wert von 50 μs abfällt. Um sicherzugehen, dass kein Messfehler vorliegt, wurden die Messungen in diesem Bereich

nach über einem Jahr mit einer anderen Spektrometersteuerung wiederholt.¹³ Diese neueren Messungen haben den abweichenden Verlauf jedoch bestätigt.

Das seltsam erscheinende Verhalten der mit vier Molekülen beladenen Probe ist indes nicht so ungewöhnlich. Henry Anton Resing berichtet davon, dass es vielmehr typisch sei für Flüssigkeiten, die an heterogenen Oberflächen adsorbiert sind [176]. Der Verlauf von T_2 scheine zwar einen Phasenübergang anzuzeigen, sei aber vielmehr alleine durch eine Verteilung der Korrelationszeiten zu erklären, wie sie für eine heterogene Oberfläche zu erwarten sei. Resing leitet den Verlauf der Relaxationszeiten unter diesen Voraussetzungen theoretisch her und vergleicht ihn erfolgreich mit den Messwerten für Wasser in den Kapillaren von Aktivkohle. Im Hinblick auf die vorliegenden Messungen ist nun allerdings merkwürdig, weshalb sich dieses Verhalten nur bei der geringer beladenen Probe zeigt.

Die konstante Relaxationszeit von 50 μ s, die in der Probe NaBrY18 bei etwa 185 K und in der Probe NaBrY4 bei etwa 160 K erreicht wird, ist typisch für einen Festkörper. Während T_2 bei höheren Temperaturen durch die Bewegung der Moleküle bestimmt wird und deshalb stark temperaturabhängig ist, führt nach dem weitgehenden Wegfall der Translations- und Rotationsbewegung die nun nicht mehr herausgemittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu einer raschen Verteilung der Magnetisierung innerhalb des Spinsystems.

Die Abbildung 5.11 zeigt eine weitere Auffälligkeit der T_2 -Messungen. Neben den Ergebnissen der Messungen im homogenen Feld sind hier für die stärker beladene Probe die Werte von T_2 aufgetragen, die aus der Auswertung der Hahnechoexperiments im Gradienten von 61 T/m ermittelt wurden. Für Temperaturen oberhalb von 250 K weichen die Werte stark voneinander ab: Die im Gradienten bestimmten Zeiten nehmen bei höheren Temperaturen wieder ab, bis auf einen Wert von etwa 100 μ s bei 400 K. Das ist ein rund zwei Größenordnungen kleinerer Wert als im homogenen Feld! Offensichtlich ergibt die Auswertung des Hahnechoexperiments im Gradienten mit Hilfe der Gleichung 2.25 – also durchaus unter Berücksichtigung des diffusionsbedingten Magnetisierungszerfalls – keine korrekten Ergebnisse.

Wie lässt sich das verstehen? Es liegt nahe, einen Einfluss der Diffusion zu vermuten. Und tatsächlich zeigen die inversen Diffusionskoeffizienten im fraglichen Bereich ein ganz ähnliches temperaturabhängiges Verhalten wie die im Gradienten bestimmten T_2 -Werte. Mehr noch: Wenn man sich überlegt, welche Zeit t_D im Mittel vergeht, ehe die diffundierenden Wassermoleküle im Mittel den Rand der Kristalliten haben, stößt man auf den Zusammenhang $t_D = R^2/(6D)$ und erhält unter der Annahme eines durchaus sinnvollen Größe $R = 1,2 \mu\text{m}$ für die Kristallite den ebenfalls in der Abbildung 5.11 aufgetragenen Verlauf, der mit den gemessenen T_2 -Werten sehr gut übereinstimmt.

¹³Genau wie die longitudinale Relaxationszeit wurde auch T_2 bei den früheren Messungen im homogenen Feld des »Alten Aachener« Magneten gemessen, wobei das Spektrometer des Gradientenmagneten verwendet wurde. Die Nachmessungen fanden im »Alten Aachener« Magneten mit dem zugehörigen Spektrometer statt.

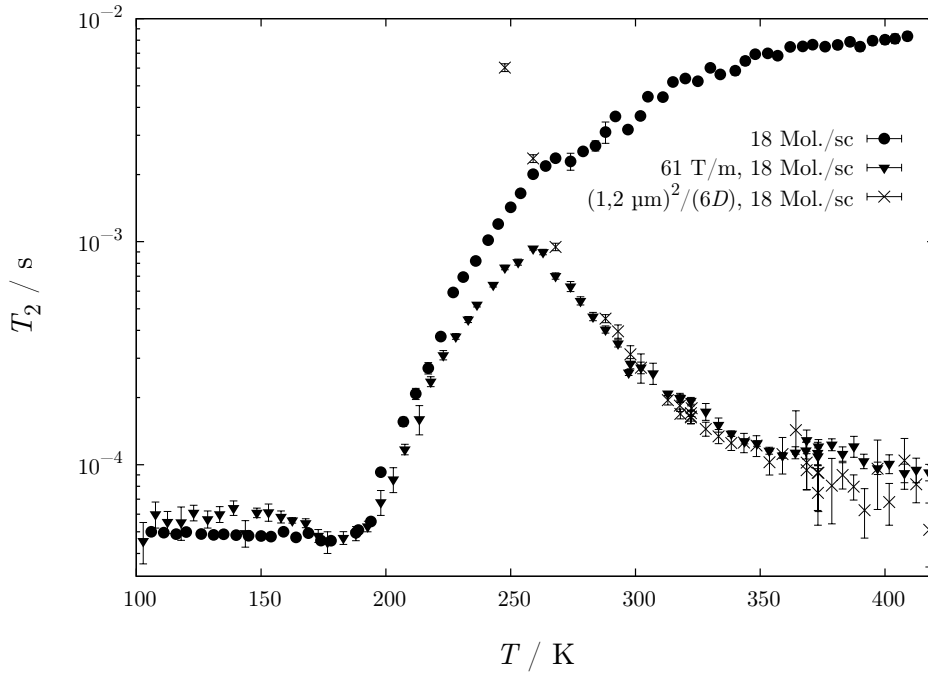


Abbildung 5.11: Temperaturabhängiger Verlauf der transversalen Relaxationszeiten T_2 in NaBrY18, gemessen im homogenen Feld (Kreise) und im statischen Feldgradienten von 61 T/m (Dreiecke). Letztere nehmen oberhalb von etwa 260 K wieder ab und unterscheiden sich in diesem Bereich deutlich von den im homogenen Feld bestimmten Relaxationszeiten. Einen unvollständigen Erklärungsansatz bieten die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten. Dargestellt ist deshalb außerdem die Größe $R^2/(6D)$. Für R wurde dabei in guter Übereinstimmung mit den Überlegungen des vorherigen Kapitels über die Kristallitgröße der NaBrY-Zeolithe ein Wert von $1,2 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Diese einfache Erklärung ist indes aus mindestens zwei Gründen nicht hinreichend: Würde man davon ausgehen, dass die gemessene Magnetisierung bei hohen Temperaturen deshalb zunehmend kleiner wird, weil Kernspins den Rand des Kristalliten erreichen und von da an gewissermaßen aus der Betrachtung herausfallen, so müsste sich dieser Effekt zum einen auch genauso bei der longitudinalen Relaxation bemerkbar machen – was nicht der Fall ist. Und zum Zweiten gibt es keinen Grund, weshalb nur die Messungen im Gradienten dieses Phänomen zeigen sollten. Ein solcher diffusionsbedingter Magnetisierungsverlust müsste genauso auch im homogenen Feld auftreten!

Um das Phänomen auf andere Weise zu erklären, wurde versucht, die im Gradienten gemessenen Magnetisierungsverläufe zwar weiterhin durch die Gleichung 2.25, jedoch unter Verwendung der im homogenen Feld gemessenen Relaxationszeiten

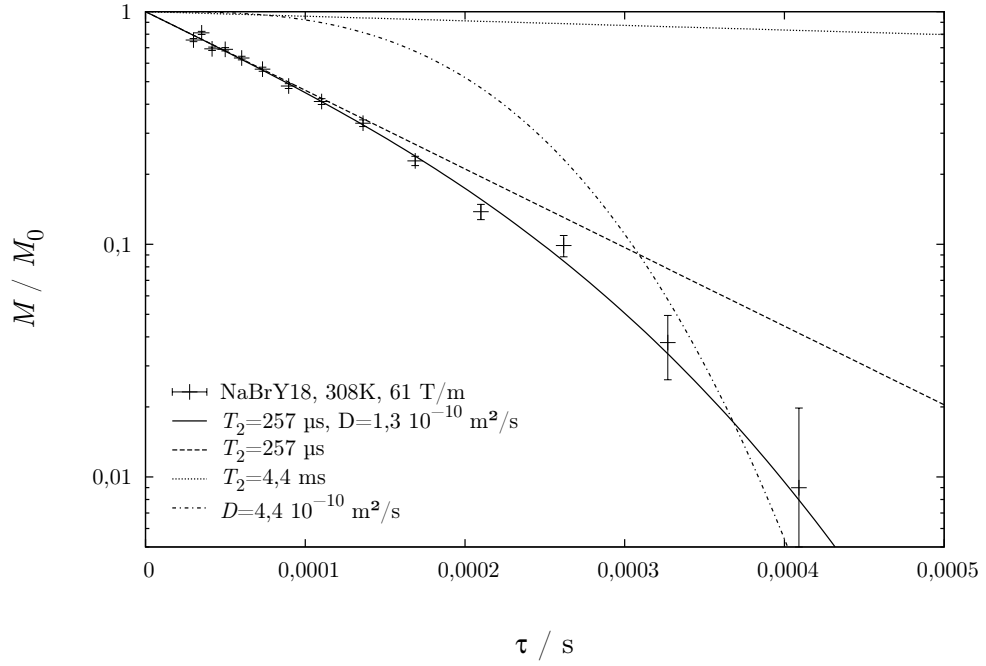


Abbildung 5.12: Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung der Gleichung 2.25 an die Messwerte im Gradienten mit den Parametern $T_2 = 257 \mu\text{s}$ und $D = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Gestrichelt eingezeichnet ist der einfach exponentielle Abfall allein aufgrund des im Gradienten gemessenen T_2 , punktiert der Abfall aufgrund des im homogenen Feld gemessenen $T_2 = 4,4 \text{ ms}$, strichpunktiiert der Abfall aufgrund des Diffusionskoeffizienten $D = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, gemessen mittels des Stimulierten Echos bei großem Q . Die Anfangssteigung der Messdaten lässt sich nur durch den Parameter $T_2 = 257 \mu\text{s}$ erklären, keinesfalls durch ein längeres T_2 wie im homogenen Feld.

wiedergzugeben. Die Hoffnung war, dadurch einen Diffusionskoeffizienten zu erhalten, der mit dem mittels des Stimulierten Echos bei großem Q gemessenen Wert übereinstimmt. Dieser Versuch der alternativen Anpassung der Messwerte blieb bei allen Temperaturen erfolglos. Der Grund dafür wird aus Abbildung 5.12 oder auch der Gleichung 2.25 ersichtlich: Der Diffusionsterm in der Gleichung ergibt keinen exponentiellen Abfall; im Exponenten steht ein τ^3 . Dagegen beschreibt der Relaxationsterm einen einfachen monoexponentiellen Abfall. Wie aus der Abbildung hervorgeht, lassen die Messdaten eine Differenzierung zwischen beiden Anteilen zu, und zwar nur in der Art, wie das durch die ursprüngliche Anpassung erfolgt ist.

Bei höheren Temperaturen als den für das Beispiel gewählten 308 K ist die Situation noch extremer: Dann nämlich lassen die Messdaten keinen Einfluss des Diffusionsterms mehr erkennen, so kurz ist das scheinbare T_2 . Verwendet man statt-

dessen zur Anpassung eine Funktion $M(\tau) = M_0 e^{-2(\tau/T_2)^\beta}$, so ergibt sich für alle Temperaturen ein β im Bereich von 1,3 und damit deutlich größer als eins. Zusammengefasst spricht einiges dafür, dass die Gleichung 2.25 den gemessenen Vorgang nicht angemessen zu beschreiben vermag. Die Gleichung wurde im Kapitel 2.1.2 unter der Voraussetzung der freien Diffusion hergeleitet. Von freier Diffusion kann aber zumal bei diesen hohen Temperaturen und damit großen Diffusionskoeffizienten nicht die Rede sein. Die Diffusion erfolgt in begrenzten Geometrien, das müsste bei der Herleitung eines korrekten Terms für die Echoabschwächung berücksichtigt werden.

5.1.4 Longitudinale Deuteronenrelaxation

Die Auswertung der Relaxationsprozesse bei der Protonenresonanzfrequenz hat kein einheitliches Bild von der Wasserdynamik in Zeolithen ergeben. Die Deuteronen-NMR könnte die Erklärung der Wasserdynamik erleichtern: Bei polaren kovalenten Bindungen, wie der O–D-Bindung im Wassermolekül, verläuft der elektrische Feldgradient am Ort des Deuterons weitgehend parallel zur Bindungsachse. Da für Deuteronen die Quadrupolwechselwirkung dominiert und diese nur auf die Orientierung des elektrischen Feldgradienten relativ zum Magnetfeld sensibel ist, spielen für die Beschreibung die benachbarten Kernspins in guter Näherung keine Rolle. Die Quadrupolwechselwirkung ist also im vorliegenden Fall eine vergleichsweise einfach zu beschreibende *Einteilchenwechselwirkung*, wohingegen es sich bei der Relaxation der Protonen dominierenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung um eine *Vielteilchenwechselwirkung* handelt, deren Beschreibung eigentlich die Berücksichtigung aller benachbarter Kernspins erfordern würde. Die Deutung der Relaxationsmessungen bei der Deuteronenfrequenz sollte demnach leichter fallen, weil die Ursache der Relaxationsprozesse, nämlich die Reorientierung der O–D-Bindungsachse, eindeutiger bestimmt ist.

Der für sämtliche Deuteronen-NMR-Messungen verwendete supraleitende Magnet besitzt ein homogenes Magnetfeld von gut 7 T, entsprechend einer Deuteronenresonanzfrequenz von 46,2 MHz. In der schmalen Raumtemperaturbohrung von nur 44 mm Durchmesser ist ein spezieller Durchflusskryostat der Firma *Cryo Vac* aus Troisdorf montiert, der wiederum den filigranen Probenkopf in sich aufnimmt. Der Kryostat vermag die Temperatur bis auf weniger als 1 K konstant zu halten. Um eine breitbandige Anregung zu erreichen, wird ein 2 kW-Verstärker der Firma *AMT* verwendet, der 90°-Pulslängen von 2,3 μ s ermöglicht. Den Aufbau des gesamten Spektrometers einschließlich des Probenkopfes hat Sorin Lusceac übernommen. Die Messungen an den Zeolithproben waren das erste größere Projekt, das an diesem Spektrometer durchgeführt wurde. Ein weitgehend baugleiches Spektrometer findet in der Arbeitsgruppe für die Messung an kristallinen und amorphen Eisphasen Verwendung. Es wurde von Marco Scheuermann in seiner Dissertation beschrieben [182].

Die mittels der *Saturation Recovery*-Pulsfolge ermittelten Magnetisierungsverläufe

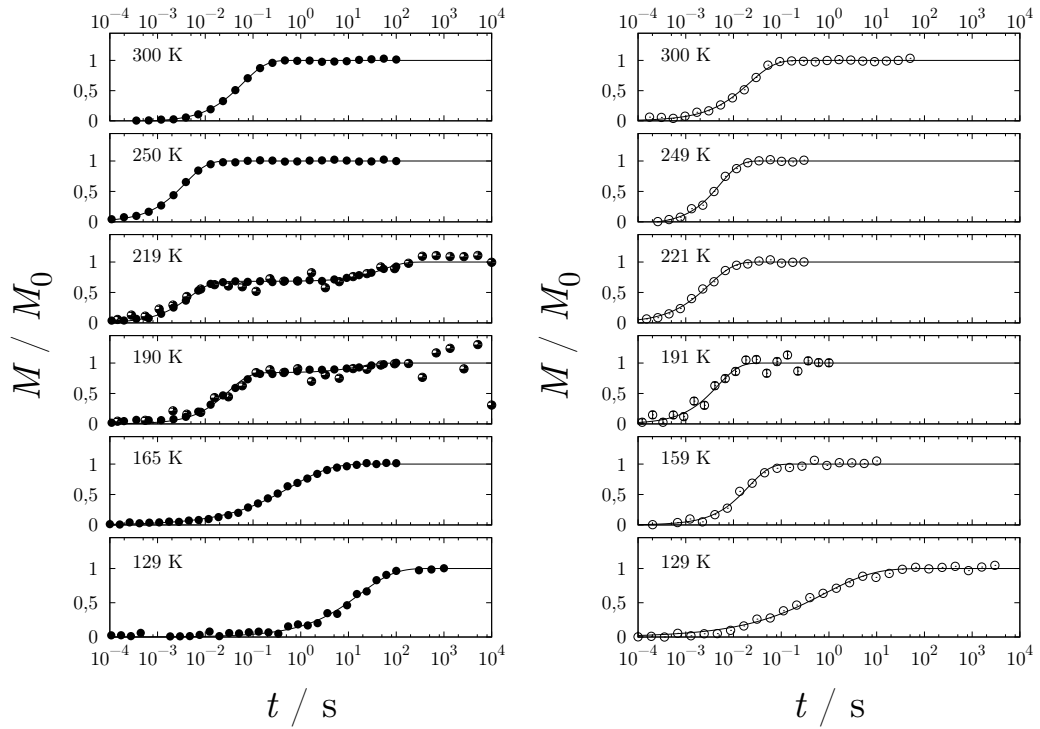


Abbildung 5.13: ^2H -Magnetisierungsverläufe nach der *Saturation Recovery*-Pulsfolge an den beiden NaBrY-Proben. In der linken Spalte Messungen an der mit 18 Wassermolekülen beladenen Probe, rechts die mit vier Molekülen je Superkäfig beladene Probe. Die teil- ausgefüllten Symbole in der linken Spalte stehen für Messungen, die aufgrund der langen Wartezeit zwischen den Einzelmessungen lediglich acht Mal anstelle von 320 Mal wiederholt wurden und daher größere Schwankungen zeigen. Bei mittleren Temperaturen unterhalb von 250 K ergab sich bei der Probe NaBrY18 ein biexponentieller Anstieg. Bei höheren Temperaturen ist der Anstieg rein monoexponentiell.

sind bei einigen ausgewählten Temperaturen für beide Proben in der Abbildung 5.13 wiedergegeben. Man erkennt hier beispielhaft für die Temperaturen von 190 K und 219 K in der stärker beladenen Probe NaBrY18 einen zweistufigen Anstieg. Die Zeitkonstante des zweiten Anstiegs liegt dabei bei einigen 100 Sekunden. Bei allen Messungen zwischen 180 K und 235 K wurden Anzeichen für solches biexponentielles Verhalten gefunden, allerdings nur in dieser und nicht in der schwächer beladenen Probe, wobei angemerkt werden muss, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der Probe NaBrY4 sehr schlecht war und die langen Zeitkonstanten keine allzu häufigen Wiederholungen erlaubt haben.

Die Auftragungen bei tiefen Temperaturen und hier insbesondere bei der geringer beladenen Probe zeigen ein anderes, bekanntes Phänomen: Der Anstieg folgt hier offensichtlich einer gestreckt exponentiellen Funktion. Dementsprechend wurde an

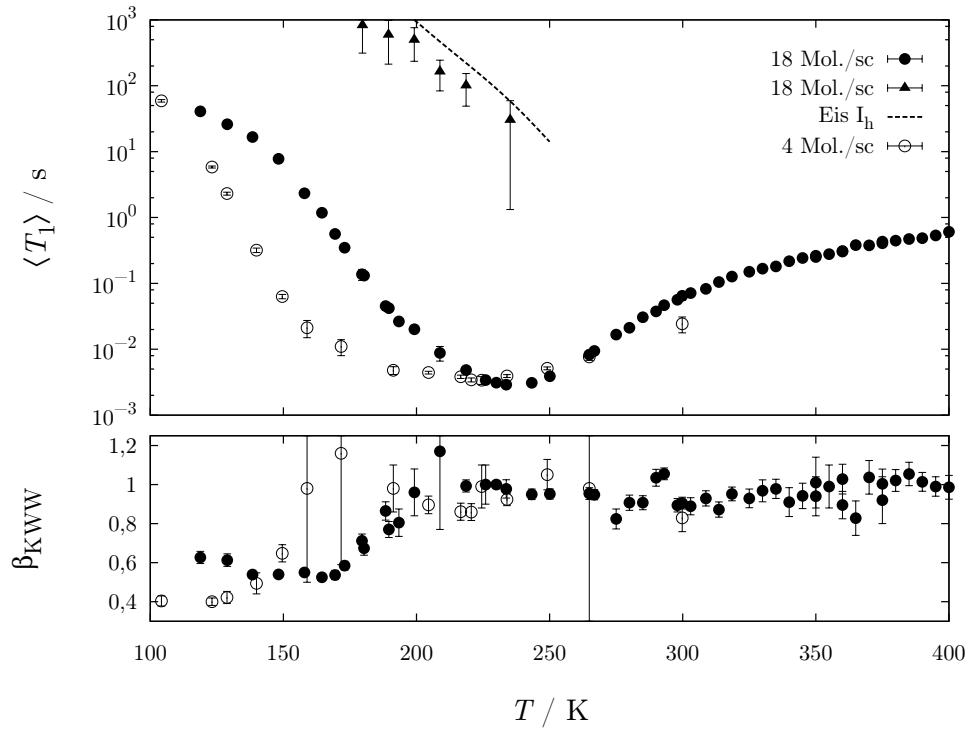


Abbildung 5.14: Mittlere longitudinale Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ und Streckungsparameter β_{KWW} , gemessen bei der Deuteronenfrequenz von 46,2 MHz und aufgetragen über der Temperatur. Die ausgefüllten Symbole kennzeichnen die Werte für die stärker beladene Probe. Hier ergab sich im Temperaturbereich zwischen 180 K und 235 K ein mehrstufiger Anstieg der Magnetisierung. Die Zeitkonstanten dieses zweiten Anstiegs sind durch Dreiecke markiert und liegen im Bereich der Relaxationszeiten im Eis I_h (gestrichelte Linie, Werte von Marco Scheuermann).

alle Messungen mit Ausnahme derjenigen, die einen mehrstufigen Anstieg aufweisen, die KWW-Funktion 4.1 angepasst und mit Hilfe der Gleichung 4.2 die zugehörige mittlere Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ bestimmt.

Dass die Magnetisierungsverläufe nicht einfach exponentiell ausfallen, ist bei tiefen Temperaturen in der Deuteronen-NMR zu erwarten. Denn Spindiffusion, die für eine Angleichung der Magnetisierung sorgen könnte, spielt hier in den meisten Fällen keine oder nur eine schwache Rolle [88]. Sobald also bei tiefen Temperaturen die Bewegungsmittelung wegfällt, darf in einem heterogenen System eine Verteilung der Relaxationszeiten erwartet werden. Auffällig ist jedoch die ausgesprochen breite Verteilung, die sich für die Probe NaBrY4 ergibt: Der Streckungsparameter β_{KWW} nimmt hier bei tiefen Temperaturen Werte von etwa 0,4 an.

Die mittleren Relaxationszeiten und die Streckungsparameter sind für beide Proben in der Abbildung 5.14 über der Temperatur aufgetragen. Für die Probe NaBrY18

ergibt sich mit Ausnahme des fehlenden Übergangs bei tiefen Temperaturen ein ganz ähnlicher Verlauf wie für die bei Protonenfrequenz gemessenen Relaxationszeiten. Das Minimum liegt bei der Deuteronenfrequenz bei 235 K und damit bei einer 20 K tieferen Temperatur, was allerdings auch auf die niedrigere Resonanzfrequenz zurückzuführen ist. Die kleinsten Relaxationszeiten liegen für beide Proben am Minimum bei 3 ms.¹⁴ Im übrigen Temperaturbereich sind die Relaxationszeiten für die geringer beladene Probe NaBrY4 meist kürzer. Das entspricht den Ergebnissen aus der Protonen-NMR. Und wie dort resultiert daraus ein breiteres Minimum bei dieser Probe. Bei den Deuteronenmessungen scheint es allerdings zu tieferen Temperaturen verschoben: Im gesamten Bereich zwischen 190 K und 250 K ist $\langle T_1 \rangle$ hier weitgehend konstant. Mit etwas Phantasie könnten aber auch zwei Minima, bei 190 K und 230 K, die Ursache sein.

Der Streckungsparameter β_{KWW} , der im unteren Teil der Abbildung 5.14 aufgetragen ist, zeigt für beide Proben praktisch einen identischen Verlauf wie in der Protonen-NMR! Hier wie dort (Abb. 5.1 auf Seite 237) liegen die Streckungsparameter bei Temperaturen oberhalb von 200 K im Bereich von eins oder wenig darunter. Im Bereich zwischen 170 K und 200 K geht der Streckungsparameter dann in beiden Fällen zurück, bei der Deuteronen- noch etwas stärker als bei der Protonenfrequenz, nämlich auf etwa 0,5-0,6 bei NaBrY18 und auf etwa 0,4 bei NaBrY4. Im Übergangsbereich sind dabei die Werte für die schwächer beladenen Probe mit größeren Fehlern behaftet. Ignoriert man die großen Fehlerbalken, könnte man alternativ ablesen, dass β_{KWW} für diese Probe bis hinunter zu 160 K konstant bleibt und erst dann stark abfällt.

Schließlich sind in der Abbildung 5.14 auch die Zeitkonstanten für den zweiten Anstieg der Magnetisierung aufgetragen, der sich im Übergangsbereich bei 200 K in der Probe NaBrY18 gezeigt hat. Man mag sich erinnern, dass es auch in der Protonen-NMR Anzeichen für eine biexponentiellen Verlauf der T_1 -Relaxation im selben Temperaturbereich gibt, dort allerdings bei der geringer beladenen Probe NaBrY4 und dokumentiert in Abbildung 5.4 auf Seite 240. Die hier in der Probe NaBrY18 gemessenen Werte liegen etwa im Bereich der ^2H -Relaxationszeiten von hexagonalem Eis.

Der Anteil des zweiten Anstiegs an der Gesamtmagnetisierung liegt bei etwa 15 bis 20 % und wird aus der Abbildung 5.15 ersichtlich. Dort ist der Verlauf der um die Veränderung nach dem Curiegesetz korrigierten Magnetisierung aufgetragen. Für die stärker beladene Probe NaBrY18 liegt das Minimum der messbaren Magnetisierung bei etwa 210 K, für die schwächer beladene Probe bei etwa 180 K. Dieses Magnetisierungsminimum (»Messloch«) ist nicht mit dem Minimum der longitudinalen Relaxationszeit zu verwechseln. Es beruht vielmehr, wie auch bei der

¹⁴Das stimmt ziemlich genau mit der minimalen Relaxationszeit von Wasser im Zeolithen NaA überein, die O'Hare et al. bei einer Deuteronenfrequenz von 46 MHz und etwa 260 K gemessen haben [155]!

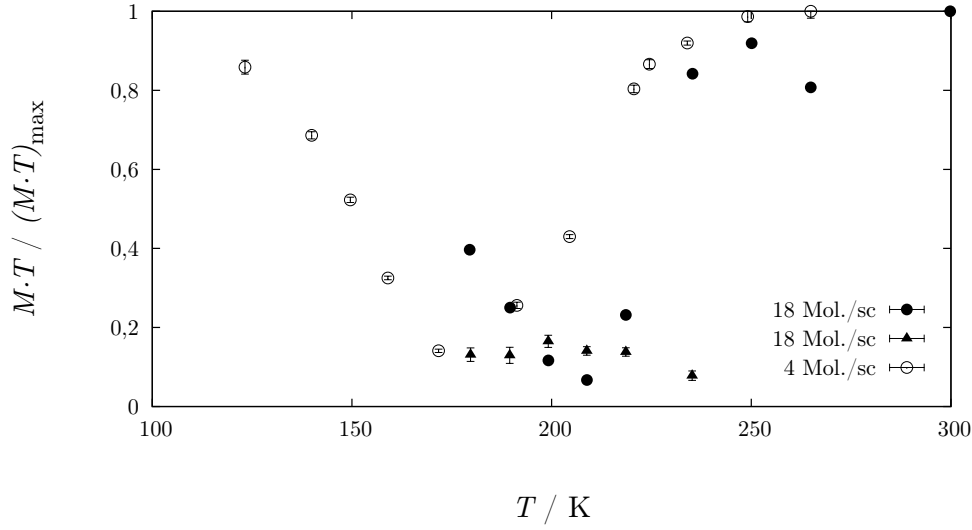


Abbildung 5.15: Temperaturabhängige Magnetisierung $MT/(MT)_{\max}$ für NaBrY. Durch die Multiplikation mit der absoluten Temperatur ist die Magnetisierung bereits um die nach dem Curieschen Gesetz zu erwartende Veränderung korrigiert. Erkennbar ist mithin das sogenannte »Messloch« bei kleinen Temperaturen, wenn aufgrund der schnellen transversalen Relaxation die nach der Totzeit messbare Magnetisierung nur noch sehr gering ist. Außerdem abgebildet ist der Anteil des zweiten, langsamen Anstiegs der Magnetisierung im Bereich um 200 K (ausgefüllte Dreiecke). Es ist bemerkenswert, dass dieser zweite Anstieg offenbar nicht dem eben erläuterten Rückgang der Magnetisierung unterworfen ist.

Protonen-NMR, auf dem Minimum der transversalen Relaxationszeit, das hier bei Deuteronen für $\omega_Q\tau_c \approx 1$ zu erwarten ist. Am Magnetisierungsminimum lässt sich daher über diesen Zusammenhang eine Korrelationszeit bestimmen. Die Tatsache, dass der Anteil des zweiten Anstiegs der Magnetisierung über dieses Minimum der übrigen Magnetisierung hinweg weitgehend konstant bleibt, deutet darauf hin, dass die ursächlichen Kernspins eine andere transversale Relaxationszeit aufweisen.

Auf eine ausführliche Darstellung der Relaxationstheorie für Deuteronen soll an dieser Stelle verzichtet werden. Wie schon bei der Protonen-NMR möchte ich stattdessen auf die Arbeiten von Kollegen verweisen: Marco Scheuermann und Thomas Martin Kirschgen haben für ihre Messungen an Eisphasen beziehungsweise Clathrat-Hydraten dezidiert die Methoden der Deuteronen-NMR verwendet und die für die Relaxation verantwortlichen Prozesse dementsprechend gründlich diskutiert [123, 182].

Man erhält im Ergebnis den folgenden Zusammenhang für die longitudinale Relaxationsrate unter der Voraussetzung isotroper Rotationsbewegung [88, 182]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 [J(\omega_L) + 4J(2\omega_L)] \quad (5.11)$$

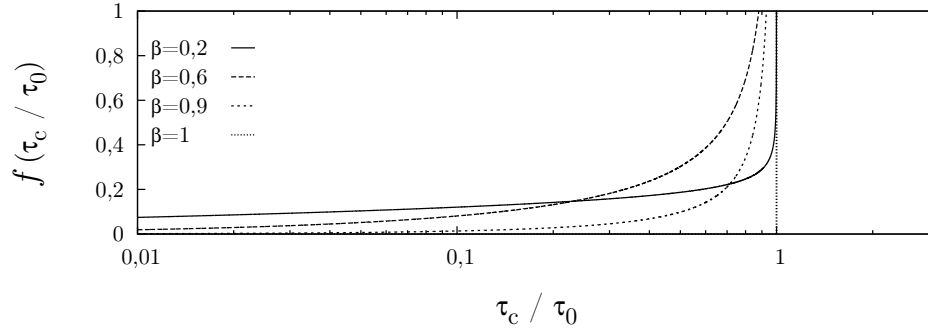


Abbildung 5.16: *Cole Davidson*-Verteilung für verschiedene Verteilungsparameter β_{CD} . Diese Verteilungsfunktion sieht nur Anteile von Korrelationszeiten kleiner gleich der maximalen Korrelationszeit τ_0 vor.

Der Term innerhalb der ersten Klammer ist gerade die Quadrupolkopplungskonstante (Gleichung 2.48), und $J(\omega_L)$ steht für die spektrale Dichte der Fluktuationen des elektrischen Feldgradienten aufgrund der molekularen Reorientierung bei der Larmorfrequenz.

Sofern eine monoexponentielle Korrelationsfunktion wie in Gleichung 5.4 den Prozess beschreibt, ergibt sich wie bei der Betrachtung für Protonen eine lorentzförmige Verteilung für die spektrale Dichte. Für das vorliegende System der Wassermoleküle in den Hohlräumen der Zeolithe darf keine einheitliche Korrelationszeit erwartet werden. Um dies zu berücksichtigen und gleichwohl aus den Relaxationszeiten auf Korrelationszeiten zurückschließen zu können, wurde vereinfacht eine Verteilung von Korrelationszeiten nach *Cole Davidson* angenommen.

Donald W. Davidson (1925-1986) hat in seiner bei Robert H. Cole angefertigten Dissertation zur Berechnung von Korrelationszeiten aus Dielektrizitätskonstanten eine Verteilungsfunktion vorgeschlagen, die von einer maximalen Korrelationszeit τ_0 und einem Verteilungsparameter β_{CD} ausgeht [37]:

$$f(\tau_c) = \begin{cases} \frac{\sin(\beta_{CD} \pi)}{\pi} \left(\frac{\tau_c}{\tau_0 - \tau_c} \right)^{\beta_{CD}} & \text{für } \tau_c < \tau_0 \\ 0 & \text{für } \tau_c > \tau_0 \end{cases} \quad (5.12)$$

Ist der Verteilungsparameter β_{CD} gleich Eins, so gibt es nur eine Korrelationszeit $\tau_c = \tau_0$, bei kleineren Werten des Parameters β_{CD} kommen zunehmend kleinere Korrelationszeiten hinzu. Die Abbildung 5.16 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Die Verteilungsfunktion nach *Cole Davidson* dient alleine der Parametrisierung des experimentellen Befundes, konkret der Asymmetrie des $\langle T_1 \rangle$ -Verlaufs bezüglich des Minimums. Sie besitzt ebenso wie die darin enthaltenen Größen τ_0 und β_{CD} keine eigene physikalische Bedeutung.

Legt man eine *Cole Davidson*-Verteilung zugrunde, so ergibt sich die folgende Gleichung für die spektrale Dichte bei der Larmorfrequenz [88, 123]:

$$J(\omega_L) = \frac{1}{5} \frac{\sin [\beta_{CD} \arctan(\omega_L \tau_{CD})]}{\omega_L [1 + (\omega_L \tau_{CD})^2]^{\beta_{CD}/2}} \quad (5.13)$$

Setzt man diese Gleichung in die Funktion 5.11 ein, so lassen sich damit die temperaturabhängig gemessenen Relaxationsraten anpassen und man erhält ebenfalls temperaturabhängige Korrelationszeiten τ_{CD} sowie einen als temperaturunabhängig angenommenen Verteilungsparameter β_{CD} . Daraus lassen sich dann über den Zusammenhang $\langle \tau_c \rangle = \beta_{CD} \tau_{CD}$ mittlere Korrelationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen. Sorin Lusceac hat für beide Proben eine entsprechende Auswertung vorgenommen. Die Anpassungen ergaben bei der geringer beladenen Probe NaBrY4 $\beta_{CD} = 0,17$ und für die stärker beladene Probe NaBrY18 $\beta_{CD} = (0,23 \pm 0,02)$. Beide Werte sind sehr klein und stehen demnach für eine sehr breite Verteilung der Korrelationszeiten. Die Darstellung der durch die Anpassung erhaltenen Korrelationszeiten erfolgt später im Abschnitt 5.4.

5.2 Deuteronenspektren

An beiden Proben des Zeoliths NaBrY wurden *Solid Echo*-Spektren gemessen. Das *Solid Echo* folgt unter dem Einfluss der Quadrupolwechselwirkung auf eine Pulsfolge aus zwei zueinander orthogonalen 90° -Pulsen, deren Abstand hier mit τ bezeichnet sei: $90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau - \text{Echo}$. Sofern man die Dauer der Pulse und die Relaxation während der Gesamtzeit vernachlässigt, gilt für die gemessene Magnetisierung zum Zeitpunkt t nach dem zweiten Puls [195]:

$$M(t, \tau) = M_0 \langle \cos [\varphi(0, \tau) - \varphi(\tau, t)] \rangle \quad \text{mit} \quad \varphi(t_a, t_b) = \int_{t_a}^{t_b} \omega_Q(t') dt' \quad (5.14)$$

Die Größe $\varphi(t_a, t_b)$ gibt also die in den beiden Zeitintervallen jeweils akkumulierte Phase an, die wiederum von der Quadrupolfrequenz abhängt. Die spitzen Klammern stehen für eine Ensemblemittelung, im konkreten Fall also eine Pulvermittelung. Das Spektrum erhält man durch eine Fouriertransformation des gemessenen Zeitsignals ab dem Echomaximum. Da im Experiment das Signal zusätzlich durch transversale Relaxation reduziert wird, darf die Wartezeit zwischen den Pulsen nicht zu groß gewählt werden. Für die hier gezeigten Spektren wurde ein Pulsabstand $\tau = 25 \mu\text{s}$ eingestellt. Damit ist aber auch klar, dass durch die Messung nur Reorientierungsprozesse aufgedeckt werden können, die auf einer schnelleren Zeitskala stattfinden.

Auch durch die longitudinale Relaxation ergibt sich eine Limitierung der Messungen: Aus der Abbildung 5.14 wird ersichtlich, dass $\langle T_1 \rangle$ in der stärker beladenen Probe unterhalb von 150 K bereits in den Sekundenbereich kommt. Das beschränkt

jedoch die mögliche Wiederholrate des Experiments und wirkt sich so auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus. Es wurde darauf geachtet, dass die Wartezeit zwischen den wiederholten Durchgängen eines Experiments hinreichend lange gewählt wurde, um ein gutes Signal zu erhalten. Der zweite Anstieg der Magnetisierung mit Relaxationszeiten im Bereich einiger hundert Sekunden, musste dabei jedoch unberücksichtigt bleiben.

An der schwächer beladenen Probe NaBrY4 wurden bei neun verschiedenen Temperaturen zwischen 104 K und 217 K die Spektren gemessen. Sie sind in der Abbildung 5.17 wiedergegeben. Insbesondere bei dieser Probe ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Spektren erkennbar schlecht. Das betrifft leider insbesondere den interessanten Übergangsbereich bei 170 K. Die Ursache ist auf den geringen Anteil an Deuteronen, aber hier auch auf das T_2 -Minimum zurückzuführen, das ausweislich der Auftragung 5.15 genau in diesem Temperaturbereich liegt.

Alle Spektren sind weitgehend symmetrisch. Die Spektren bei tiefen Temperaturen zeigen mit den zwei Singularitäten bei etwa ± 100 kHz die typischen Merkmale eines Pakespektrums, wie es für eine Pulverprobe in Abwesenheit molekularer Reorientierung zu erwarten ist. Bereits bei der tiefsten Temperatur sind diese Singularitäten verbreitert, das verstärkt sich noch zu höheren Temperaturen hin. Bei 191 K ist das Pakespektrum bis auf ganz geringe Intensitäten im Bereich zwischen den vormaligen Singularitäten verschwunden. Es verbleibt eine zentrale Linie, die anfangs eine Linienbreite von etwa 20 kHz aufweist und zu höheren Temperaturen hin zunehmend schmaler wird. Diese zentrale Linie deutet sich bereits ab 140 K als zusätzliches breites Signal im Zentrum des Pakespektrums an. Anfangs eher klein, ragt es ab dem Spektrum bei 149 K über die Singularitäten hinaus. Um die Deutung dieses Befundes wird es in der Folge vor allem gehen.

Zuvor ein Blick auf die Spektren der stärker beladenen Probe NaBrY18, die in Abbildung 5.18 aufgetragen sind: Da die longitudinale Relaxation hier noch langsamer ist als in der schwächer beladenen Probe, mussten nochmals längere Wartezeiten zwischen den Experimenten beachtet werden. Gleichwohl hebt sich bei der stärker beladenen Probe das Signal deutlicher aus dem Untergrund hervor, die Ränder des Pakespektrums sind so eher zu erkennen und die beiden Singularitäten sind deutlich schärfer als in der anderen Probe. Das ermöglicht bei tiefen Temperaturen die Anpassung eines Pakespektrums, aus der sich ein Anisotropieparameter $\delta_Q = 2\pi (174 \pm 3,3)$ kHz, entsprechend einer Quadrupolkopplungskonstante $QCC = 4/3 \delta_Q = 2\pi (232 \pm 4,4)$ kHz und ein Asymmetrieparameter $\eta = 0,11 \pm 0,03$ ergeben. Diese Werte sind nach den in Kapitel 2.1.3 vorgestellten Erkenntnissen typisch für Wasser. Der Asymmetrieparameter bestätigt darüber hinaus, dass der elektrische Feldgradient annähernd mit der O–D-Bindungsachse zusammenfällt.

Im Vergleich zu der Probe NaBrY4 fällt neben dem schärfer umrissenen Pakespektrum eine weitere Veränderung auf: Zwar ist auch hier bei höheren Temperaturen ein ähnlich breites zusätzliches Signal im Zentrum des Spektrums zu erkennen, dieses Merkmal zeigt sich in NaBrY18 allerdings erst ab einer Temperatur von 165 K,

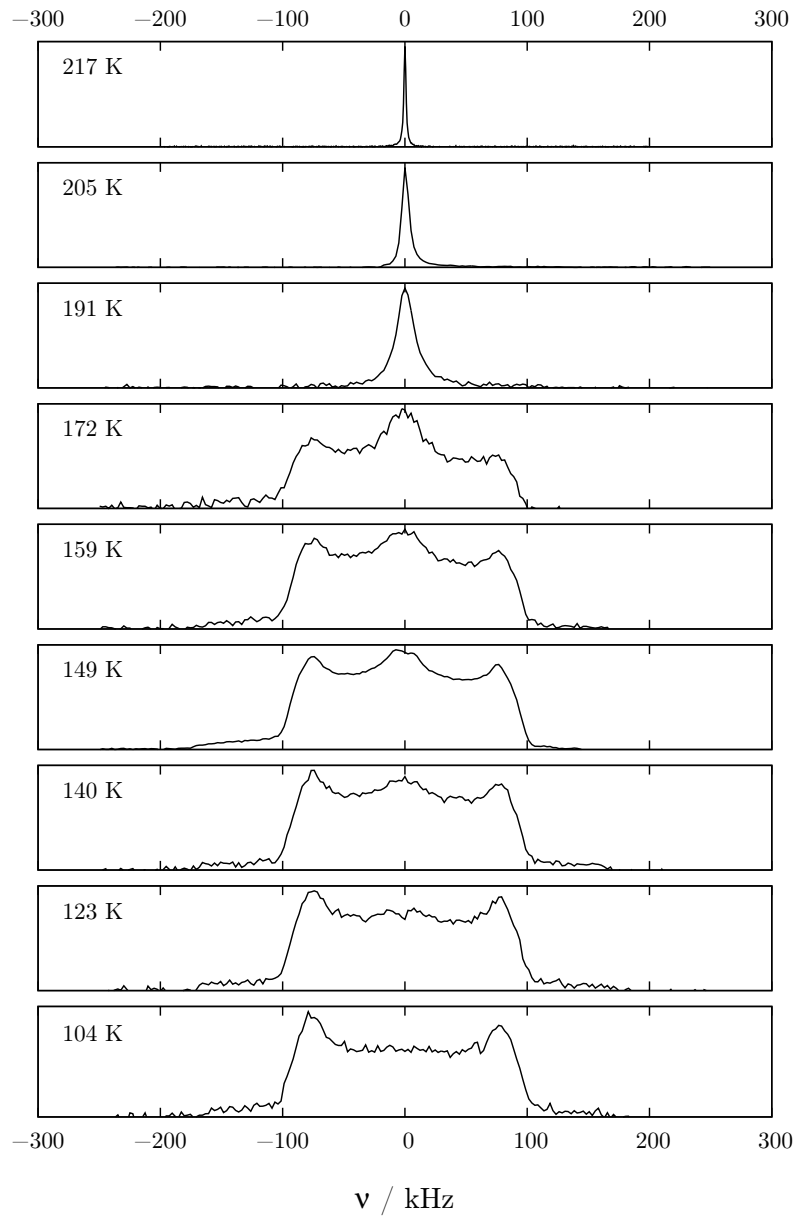


Abbildung 5.17: Deuteronenspektren für NaBrY₄. Die Spektren wurden mittels eines *Solid Echo*s bei einem Pulsabstand $\tau = 25 \mu\text{s}$ gemessen. Man erkennt bei tieferen Temperaturen näherungsweise ein Pakespektrum, bei höheren Temperaturen eine bewegungsgemittelte Flüssigkeitslinie. Insbesondere im Übergangsbereich, der durch die hier stark verbreiterten Singularitäten des Pakespektrums und ein ebenfalls breites Signal in der Mitte gekennzeichnet ist, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlecht.

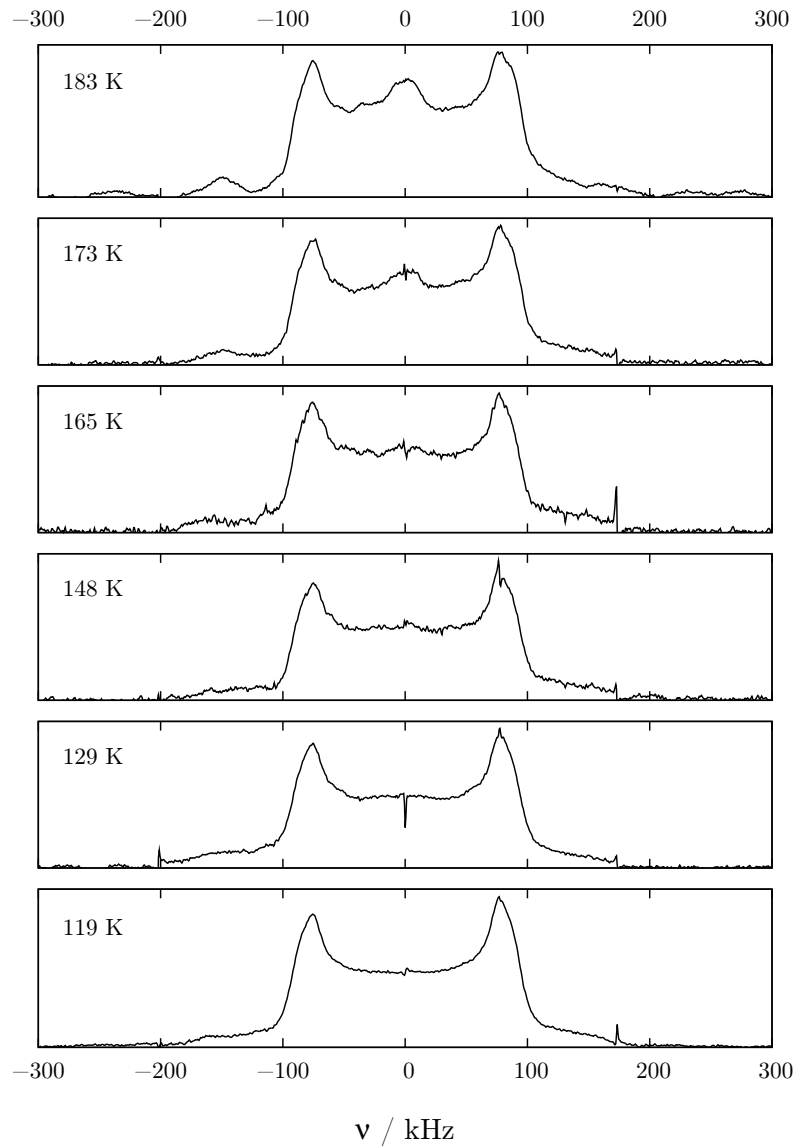


Abbildung 5.18: Deuteronenspektren für NaBrY18. Die Wartezeit zwischen den beiden Pulsen des *Solid Echos* betrug aufgrund der bei tiefen Temperaturen zunehmend langsamen T_1 -Relaxation für die oberen beiden Spektren sechs Sekunden, für die Spektren bei mittlerer Temperatur zehn Sekunden und für die beiden unteren Spektren eine Minute. Die Singularitäten sind schärfer als bei der Probe NaBrY4, das Signal im Zentrum ragt erst oberhalb von 165 K aus dem Pakespektrum heraus.

während es in der schwächer beladenen Probe bereits ab 140 K auftritt. Leider liegen für die Probe NaBrY18 keine Spektren bei höherer Temperatur vor, aber es scheint, als ob in dieser Probe der Übergang vom Pakespektrum zur Flüssigkeitslinie insgesamt zu hohen Temperaturen hin verschoben sei.

In der Literatur gibt es nicht viele Arbeiten, die über die Messung von Deuteronenspektren an wasserbeladenen Zeolithen mit Faujasitstruktur berichten. In einem Konferenzbeitrag aus dem Jahr 2008 stellen Agnieszka M. Szymocha et al. ihre Untersuchungen an NaX- und NaY-Zeolithen vor, die mit sieben bis elf D_2O -Molekülen je Superkäfig beladen wurden [201]. Der Artikel enthält leider nur Angaben zu Spektren, die bei Temperaturen oberhalb von 200 K gemessen wurden und nur ein Spektrum davon ist beispielhaft wiedergegeben. Die sich ergebende Linie ist im unteren Bereich etwas verbreitert und wird deshalb – wie es scheint, etwas willkürlich – durch eine Überlagerung aus zwei Gaußfunktion angepasst. Aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Anteile sowie den zugehörigen Relaxationsraten wird ein Modell abgeleitet, wonach ein Teil der Wassermoleküle Tetraedersprünge und der andere Teil »*translational-rotational jumps*« vollzieht. Welche Bewegung mit der letztgenannten Bezeichnung beschrieben wird, bleibt ebenso unklar wie die Begründung für die so erfolgte Zuordnung.

Zdzisław T. Lalowicz et al. aus derselben Krakauer Arbeitsgruppe berichten 2010 in einer sehr umfangreichen Veröffentlichung über die Dynamik in NaDY-Zeolithen [128]. Bei diesen Proben wurde ein Teil der Natriumionen in einem komplizierten Verfahren durch Deuteriumionen ersetzt. Weiterhin wurden die Proben vor den Messungen erhitzt und evakuiert, so dass überhaupt nur ein sehr kleiner Teil des deuterierten Wassers in den Käfigen verblieb. Das untersuchte System unterscheidet sich demnach deutlich von den hier vorgestellten NaBrY-Zeolithen. So darf es nicht verwundern, wenn auch die gemessenen Spektren eine andere Form aufweisen. Die Autoren gehen von mehreren Subsystemen von Deuteronen bei tiefen Temperaturen aus und verwenden eine Überlagerung von mehreren Pakespektren, um die experimentellen Befunde zu erklären.

Da sich die Proben und Befunde von Lalowicz et al. kaum mit den hier vorgestellten Ergebnissen decken, verbleibt für einen Vergleich am ehesten die bereits im Kapitel 3.2.3 ausführlich besprochene Arbeit von O'Hare et al. [155]. Auch das von O'Hare untersuchte System (vollständig wasserbefüllte NaA-Zeolithe) ist nicht mit dem der hier behandelten System aus nur teilweise wasserbeladenen NaBrY-Zeolithen identisch, wegen der strukturellen Verwandtschaft mögen die Ergebnisse dennoch übertragbar sein. Sie seien deshalb hier kurz vergleichend rekapituliert: Die zwischen 140 K und 250 K gemessenen Deuteronenspektren zeigen ein ähnliches, jedoch kein identisches Verhalten wie die Spektren von NaBrY. So ist bei den von O'Hare gemessenen Spektren die zentrale Linie im Übergangsbereich dominanter, und der Übergang hin zum reinen Linienspektrum vollzieht sich in einem größeren und vor allem deutlich höheren Temperaturbereich, nämlich zwischen 210 K und 250 K. Aus den anfänglich betrachteten drei Bewegungsmodellen isotrope Rotati-

on, Tetraedersprünge und C₂-Symmetriesprünge entwickeln die Autoren ein neues Modell aus einer Kombination von Tetraedersprüngen und C₂-Symmetriesprüngen. Diesen beiden Bewegungsprozessen wird jeweils eine vom Umfang her konstante Population an Spins zugewiesen, es wird jedoch ein Austausch zwischen den Populationen mit einer variablen Austauschrate angenommen. Mit diesem Modell vermögen die Autoren überhaupt nur die temperaturabhängigen Relaxationsraten sowie lediglich die gemessenen Spektren zu erklären.

Ohne in der Lage zu sein, die umfangreiche Analyse von O'Hare et al. für das vorliegende System wiederholen zu können, muss das von ihnen entwickelte Modell zur Erklärung der Deuteronenspektren von NaBrY in Betracht gezogen werden. Es liefert im Übergangsbereich eine zentrale Linie, diese ist jedoch schärfer als im Experiment von O'Hare et al. und deutlich prononcierter als von uns in NaBrY gemessen. Auch hinsichtlich der Intensität in den übrigen Bereichen mögen die nach dem Modell von O'Hare et al. berechneten Spektren nur bedingt zu überzeugen. Es bleibt die Erklärung der temperatur- und frequenzabhängigen Relaxationszeiten, die nach O'Hare et al. nicht durch Modelle möglich ist, die alleine auf Tetraeder-, C₂-Symmetriesprüngen oder isotroper Rotationsdiffusion beruhen.¹⁵ Für das vorliegende System NaBrY lassen sich die longitudinalen Relaxationszeiten hingegen auch durch eine sehr breite Korrelationszeitenverteilung erklären. Was bedeutet diese Annahme im Hinblick auf die Spektren?

Für glasbildende Substanzen in einschränkenden Geometrien sowie als Teil von binären Systemen und damit jeweils typischerweise in heterogener Umgebung sind sogenannte Zweiphasenspektren nicht ungewöhnlich [141,146]. Diese Spektren lassen sich im Übergangsbereich durch eine Kombination aus Pakespektrum und Lorentzlinie anpassen. Die Heterogenitäten des Systems werden als Ursache für eine breite Verteilung an Korrelationszeiten herangezogen. So kann man davon ausgehen, dass bei der gleichen Temperatur ein Teil der Moleküle relativ zur inversen Quadrupolfrequenz schnelle Reorientierungsbewegungen vollzieht, woraus die Lorentzlinie resultiert, und ein anderer Teil der Moleküle sich auf derselben Zeitskala nur sehr langsam umorientiert und demgemäß ein Festkörperspektrum zeigt. Diese Grundidee des Modells ist in der Abbildung 5.19 verdeutlicht.

Medick et al. haben konkret Ethylenglycol in Beta-Zeolithen untersucht [146]. Die Spektren zeigen im Übergangsbereich zwischen 193 K und 234 K die gleichen Merkmale wie für Wasser in NaBrY-Zeolithen. Nun haben die Autoren ergänzend 2D-Spektren gemessen. Diese Messungen ergeben bei tiefen Temperaturen ein klares Pakespektrum auf der Diagonalen und dazu schwache Intensitäten entlang eines

¹⁵Der temperaturabhängige Verlauf der Relaxationszeiten ist für reine Tetraeder-, C₂-Symmetriesprünge und isotrope Rotationsdiffusion jeweils sehr ähnlich. Es ergibt sich stets nur ein T_1 -Minimum. Anders beim kombinierten Modell mit unterschiedlichen Korrelationszeiten: Hier ergeben sich, wenig verwunderlich, frequenzunabhängig zwei T_1 -Minima [155]. Man beachte in diesem Zusammenhang, dass im vorliegenden System Wasser in NaBrY – mit Ausnahme eventuell der schwächer beladenen Probe – nur ein Minimum gemessen wurde!

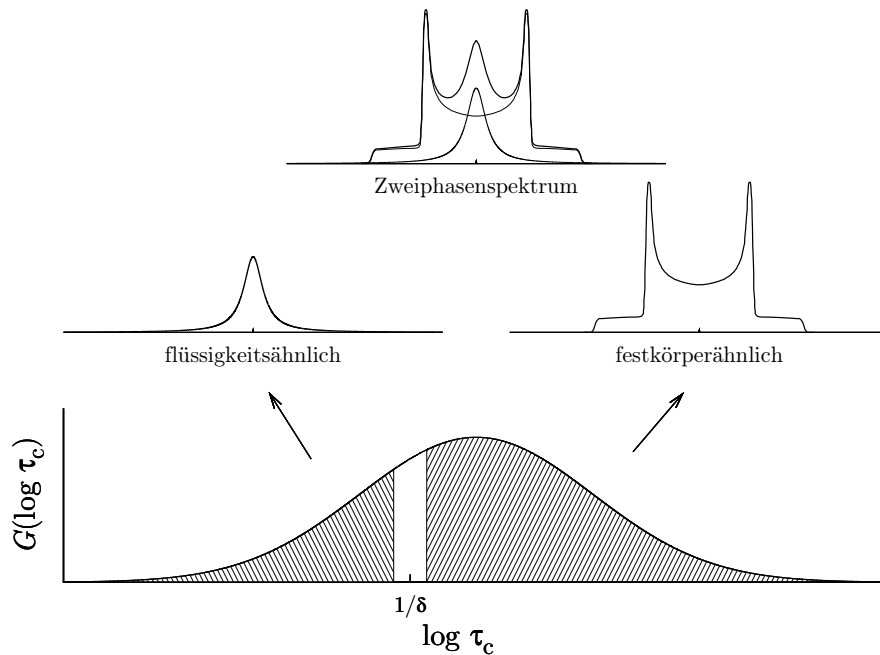


Abbildung 5.19: Erklärungsmodell für die gemessenen Deuteronenspektren, das von zwei Bereichen mit unterschiedlichen Korrelationszeiten ausgeht, zwischen denen kein Austausch besteht. Aus einem Teilbereich mit kurzen Korrelationszeiten resultiert das Spektrum links in Form einer Lorentzlinie; der Bereich mit langen Korrelationszeiten sorgt bei derselben Temperatur für ein Pakespektrum. Aus beiden Anteilen setzt sich das Zweiphasenspektrum zusammen.

Rechtecke parallel zu den Achsen. Letzteres sei »a clear proof that the molecules reorient isotropically«. Bemerkenswert ist nun weiterhin, dass diese Beiträge bei höheren Temperaturen, nämlich gerade im Übergangsbereich, komplett verschwinden. Hier verbleibt nur das besagte Zweiphasenspektrum auf der Diagonalen. Das bedeutet aber, dass während der vorgegebenen Mischzeit $t_m = 100$ ms kein Austausch zwischen den Bereichen unterschiedlicher Korrelationszeiten stattgefunden haben kann!

Sorin Lusceac hat sich vergeblich bemüht, die für Wasser in NaBrY-Zeolithen gemessenen Spektren durch ein Zweiphasenmodell konsistent zu erklären. Möglicherweise liegt in diesem System eben doch ein Austausch zwischen den Bereichen vor, der sich jedoch so nicht ohne weiteres in die Simulationen integrieren lässt. Ob ein Austausch von Molekülen aus Bereichen unterschiedlicher Korrelationszeiten besteht, lässt sich aber für das vorliegende System auch nicht anhand von 2D-Spektren entscheiden, denn dazu ist die Signalqualität bereits bei den eindimensionalen Spektren viel zu schlecht.

Die Annahme einer Verteilung von Korrelationszeiten ist ein typischer Ansatz

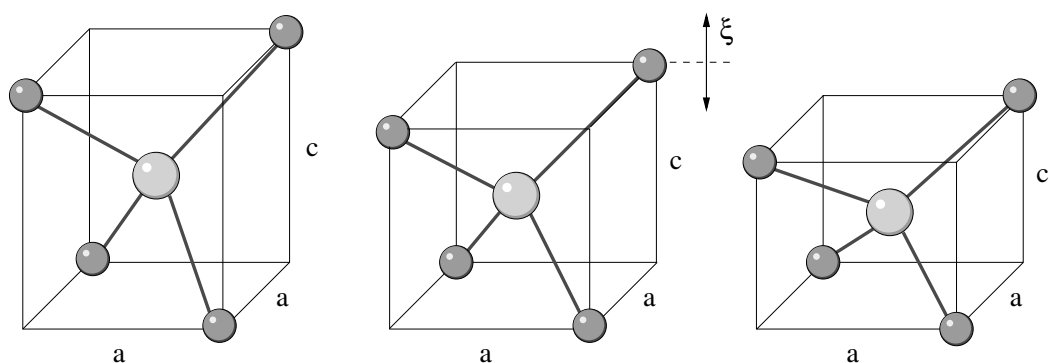


Abbildung 5.20: Modell für verzerrte Tetraedersprünge. Die Verzerrung der Tetraeder wird durch die Größe ξ parametrisiert. Es gilt $c = (1 - \xi) a$. Die Skizze wurde nach einer Idee und Vorlage von Burkhard Geil erstellt.

für die Beschreibung der Dynamik in einem Glasbildner. Nun ist Wasser eine Substanz, die unter normalen Bedingungen kristallisiert und selbst in der Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen auf kleineren Skalen die Bildung von Clustern mit tetraedrischer Orientierung zeigt. Hier sollte man für die Wassermoleküle eigentlich keine isotrope Bewegung erwarten. Der typische, durch Gitterdefekte ermöglichte elementare Bewegungsschritt von Wassermolekülen im Eis ist der Tetraedersprung. Reine Tetraedersprünge, das haben O'Hare et al. gezeigt und das konnten eigene Simulationen nachvollziehen (Abbildung 5.21), vermögen aber die für Wasser in Zeolithen gemessenen Deuteronenspektren nicht zu erklären.

Vor diesem Hintergrund hat Burkhard Geil ein Modell mit verzerrten Tetraedersprüngen entworfen. In diesem Modell weicht der Winkel zwischen den O–H-Bindungsachsen im Wassermolekül vor wie nach dem Sprung unterschiedlich stark vom idealen Tetraederwinkel ab. Diese Annahme ist nicht unvernünftig. Bereits in der Flüssigkeit und selbst im hexagonalen Eis entspricht dieser Bindungswinkel nicht perfekt dem Tetraederwinkel. Adsorbiert in den Hohlräumen der Zeolithe mag die lokale Verzerrung der Tetraedergeometrie als noch größer angenommen werden. Die Stärke der Verzerrung des Sprungwinkels beim Tetraedersprung hat Burkhard Geil durch den Parameter ξ charakterisiert, der in Abbildung 5.20 erklärt ist.

Nun vermag eine fest vorgegebene Verzerrung, egal wie sie gewählt wird, keine zum experimentellen Befund passenden Spektren zu begründen. Anders verhält es sich jedoch, wenn für den Parameter ξ ausgehend von einem vorgegebenen Wert eine Gaußverteilung angenommen wird. In der Abbildung 5.21 sind simulierte Spektren für den reinen Tetraedersprung sowie für mittlere Verzerrungen von $\xi = 0,1$ und $\xi = 0,2$ aufgetragen. Die Spektren für den unverzerrten Tetraedersprung zeigen insbesondere bei kurzen Korrelationszeiten einen Verlauf, wie er im Experiment nicht beobachtet wurde. Dagegen führt die Simulation von Sprüngen innerhalb einer unterschiedlich verzerrten Tetraedergeometrie im Übergangsbereich zu Spektren, die

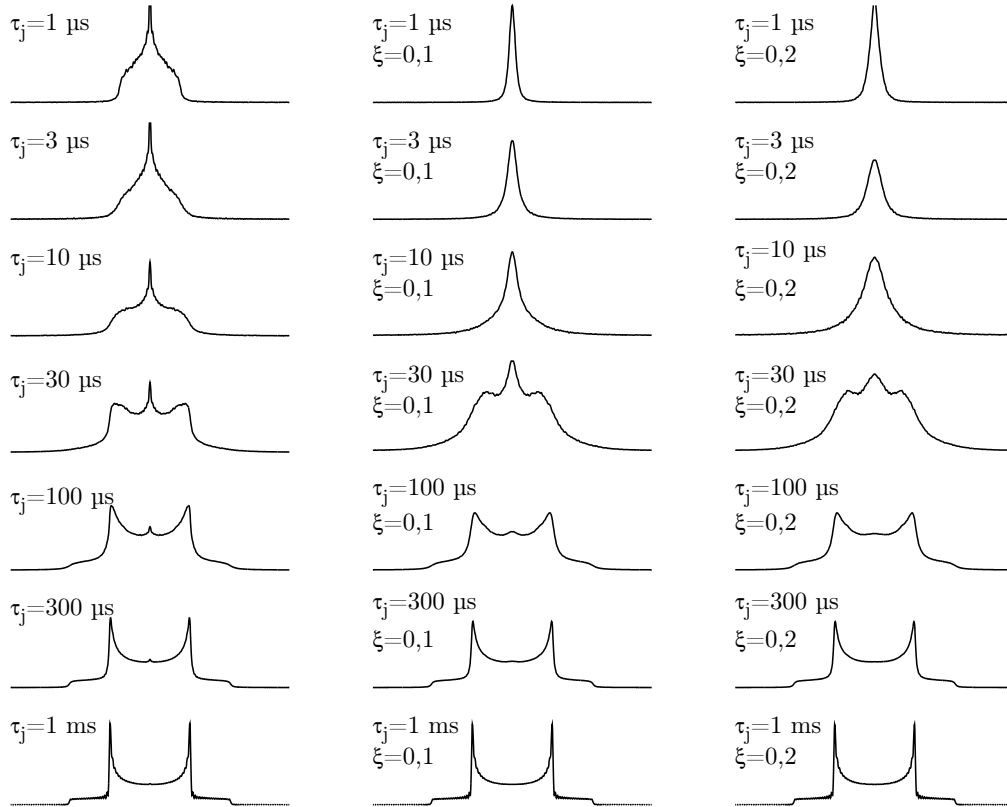


Abbildung 5.21: Simulierte Deuteronenspektren für einfache Tetraedersprünge (linke Spalte) sowie für das Modell verzerrter Tetraedersprünge (mittlere und rechte Spalte) mit mittleren Verzerrungen $\xi = 0,1$ beziehungsweise $\xi = 0,2$ bei verschiedenen Korrelationszeiten. Es wurden ein Anisotropieparameter $\delta_Q = 2\pi 174 \text{ kHz}$, ein Asymmetrieparameter $\eta = 0$ und eine Gaußverteilung für die Verzerrungen angenommen. Die Abszisse reicht stets von -300 kHz bis 300 kHz , die Ordinate wurde unterschiedlich skaliert. Burkhard Geil hat das verwendete Simulationsprogramm in c++ geschrieben.

durch verbreiterte Singularitäten und eine ebenfalls breite Intensität im Zentrum Ähnlichkeiten zu den gemessenen Spektren aufweisen.

Florian Löw hat die Aufgabe übernommen, eine Vielzahl von Spektren für unterschiedliche mittlere Verzerrungen und Korrelationszeiten zu simulieren und sie beispielhaft nach Augenmaß den gemessenen Spektren anzupassen. Die Abbildung 5.22 zeigt eine Auswahl dieser Anpassungen. Es muss an dieser Stelle betont werden, dass die dort erfolgte Zuordnung der Spektren zueinander und damit die Bestimmung der zugehörigen Parameter in der Regel nicht eindeutig ist. Zwar passen

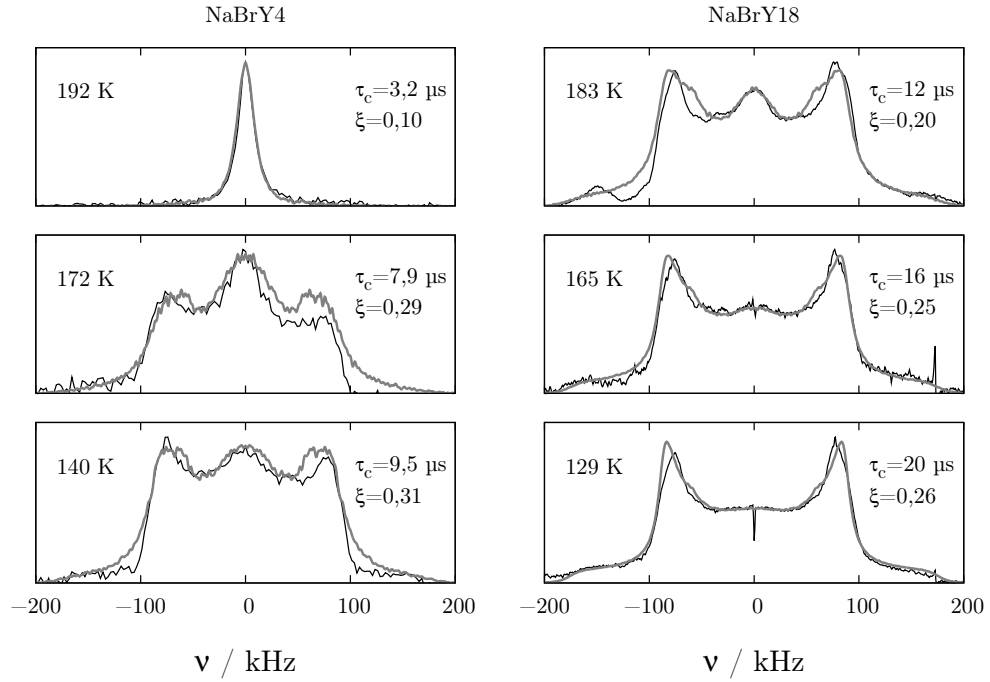


Abbildung 5.22: Simulationen von Deuteronenspektren für das Modell verzerrter Tetraedersprünge (grau) vor dem Hintergrund experimentell bestimmter Spektren (schwarz). Die freundlicherweise von Florian Löw simulierte Spektren vermögen zwar die Form der gemessenen Spektren befriedigend wiederzugeben, die dafür verwendeten Sprung- oder Korrelationszeiten τ_c sind jedoch nicht konsistent mit denen aus anderen Messungen bei derselben Temperatur. Die Simulationen erzeugen bei nur wenig verändertem τ_c stark veränderte Spektren. Der Übergang vom Festkörper- zum Flüssigkeitsspektrum ist demnach sehr scharf. Dies ist weitgehend unabhängig von der angenommenen Verzerrung. Dagegen wurde die gleiche Veränderung der Spektrenform im Experiment über einen Temperaturbereich von etwa 50 K beobachtet. Legt man die Auswertung der Relaxationszeiten zugrunde (Abb. 5.26 auf S. 280), so sollten sich innerhalb dieses Temperaturbereichs die Korrelationszeiten um mehr als sechs Größenordnungen ändern!

die jeweiligen Spektren recht gut zueinander, doch liegen die dafür bei den unterschiedlichen Temperaturen angenommenen Sprungzeiten viel zu dicht beieinander. Für diese Sprungzeiten würde sich eine Aktivierungsenergie im Bereich von nur 1 kJ/mol ergeben. Das steht im eklatanten Widerspruch zu den Ergebnissen aus allen anderen Messungen, insbesondere den Korrelationszeiten aus der Auswertung der temperaturabhängigen Relaxationsraten. Gibt man umgekehrt die letztgenannten Korrelationszeiten als Sprungzeiten in den Simulationen vor, so lassen sich die Simulationen nicht mehr erklären.

Somit scheidet auch dieses Modell in der vorliegenden Form für die Erklärung der gemessenen Spektren aus. Der experimentelle Befund muss daher bei diesem Stand als ungeklärt gelten. Warum vermag die Messung von Deuteronenspektren die Bewegungsprozesse nicht aufzudecken? Bereits ohne Vorliegen einer Bewegung hängt das Pakespektrum von den beiden Parametern η und δ_Q ab. Mit der beginnenden Bewegung kommen zusätzlich temperaturabhängige Korrelationszeiten hinzu, außerdem je nach Modell Verteilungsparameter für die Korrelationszeiten oder Verzerrungen, Populationen, Austauschraten. In jedem der hier vorgestellten Fälle steht ein allzu großer Satz an Parametern bereit, um die Anpassung zu ermöglichen. Das bestätigt die Warnung von Melinda Duer [45]:

»As with any kind of analysis which relies on fitting simulated to experimental data, one must always be aware that there are potentially several ›fits‹, i. e. different motional models which for some motional rates give equally good fits to the experimental data«

Die isolierte Messung von Deuteronenspektren ist offensichtlich kein geeignetes Werkzeug, um die lokale Dynamik im Zeolithen NaBrY vollständig aufzuklären. Deuteronenspektren vermögen jedoch – und auch das hat die hier vorgestellte Auswertung gezeigt – einzelne Modelle für bestimmte Fälle auszuschließen, sofern ergänzende Informationen über das System aus anderen Messmethoden vorliegen. Insofern ist die Methode dann doch ein hilfreiches Werkzeug.

Festzuhalten bleibt der Befund, dass der Übergang vom festkörper- zum flüssigkeitsähnlichen Verhalten bei einer größeren Anzahl von Wassermolekülen zu höheren Temperaturen hin verschoben ist. Es liegt nahe, hierfür an die stabilisierende Wirkung von Wasserclustern denken.

5.3 Stimuliertes Echo

Eine letzte experimentelle Methode bleibt an dieser Stelle mit ihren Ergebnissen vorzustellen. Sie verspricht zumindest in Teilen Antworten auf die bislang offenen Fragen. Das Stimulierte Echo bei Deuteronenfrequenz wurde bereits in Kapitel 2.2.3 theoretisch behandelt: Bestehend aus einer Dreipulsfolge korreliert es die Quadrupolfrequenz ω_Q während des Dephasierungsintervalls nach dem ersten Puls mit der während der Rephasierungsperiode nach dem letzten Puls. Bei deuterierten Wassermolekülen hängt die Quadrupolfrequenz in guter Näherung – wie die Auswertung des Pakespektrums ergeben hat, ist der Asymmetrieparameter η sehr klein – von der Ausrichtung der O–D-Bindung zum Magnetfeld ab. Eine Reorientierung dieser Bindung während der Mischzeit t_m zwischen den als kurz angenommenen De- und Rephasierungsintervallen ($\tau \ll t_m$) führt demnach gemäß Gleichung 2.94 zu einem Verlust an Echomagnetisierung. Ist die Reorientierungsbewegung nicht isotrop, sondern liegt eine Restkorrelation vor, so geht die gemessene Magnetisierung – von

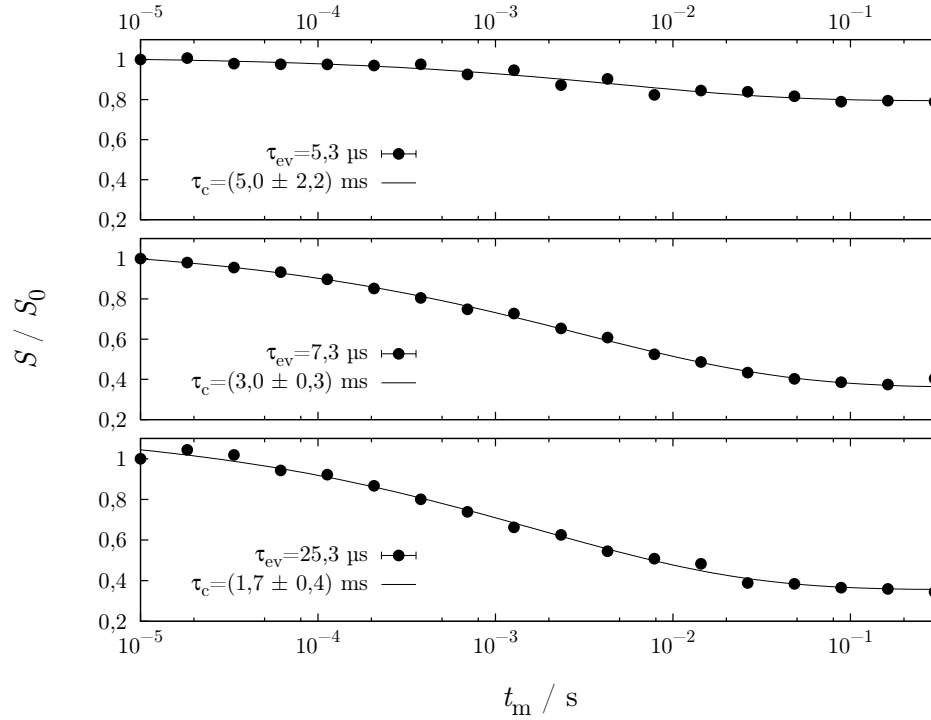


Abbildung 5.23: Cos-Cos-Korrelationsfunktionen für NaBrY18 bei 169 K. Die Magnetisierungsverläufe wurden bereits um den Einfluss der Relaxation korrigiert. Sie zeigen, dass die Magnetisierung auch bei langen Mischzeiten nur bis auf ein Plateau absinkt. Angepasst an die Messdaten wurde die Gleichung 2.98. Die Korrelationszeiten liegen danach relativ übereinstimmend im Bereich weniger Millisekunden. Der kleine Streckungsparameter β_{KWW} deutet jeweils auf eine breite Verteilung hin. Die Endzustände $M_{\infty}(\tau)$, die sich aus der Anpassung dieser Kurven ergeben, sind in der Abbildung 5.24 aufgetragen.

Relaxationsprozessen abgesehen – auch für lange Mischzeiten nicht auf null zurück, sondern verbleibt auf einem Plateauwert. Aus dessen relativer Höhe, dem Endzustand der Magnetisierung $M_{\infty}(\tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} M(\tau, t)/M(\tau, 0)$, lässt sich auf die Geometrie der Bewegung schließen. Der bei konstanter Evolutionszeit gemessene Verlauf der Magnetisierung $M(\tau, t)$ lässt sich häufig durch einen gestreckt exponentiellen Zerfall beschreiben. Durch die Anpassung einer entsprechenden Funktion erhält man also Korrelationszeiten und Streckungsparameter.

Die Messungen fanden nur an der stärker beladenen Probe NaBrY18 statt. Die gewählte Temperatur von 169 K liegt genau im Übergangsbereich, wo das Deuteronspektrum von NaBrY18 zusätzlich zum Pakespektrum eine zentrale Linie zeigt. Die longitudinale Relaxationszeit liegt bei dieser Temperatur bei 0,6 s, spielt also nur insofern eine Rolle, dass sie die Wiederholrate begrenzt. Die Ergebnisse der Messungen der zeitabhängigen Magnetisierung bei drei bewusst sehr unterschied-

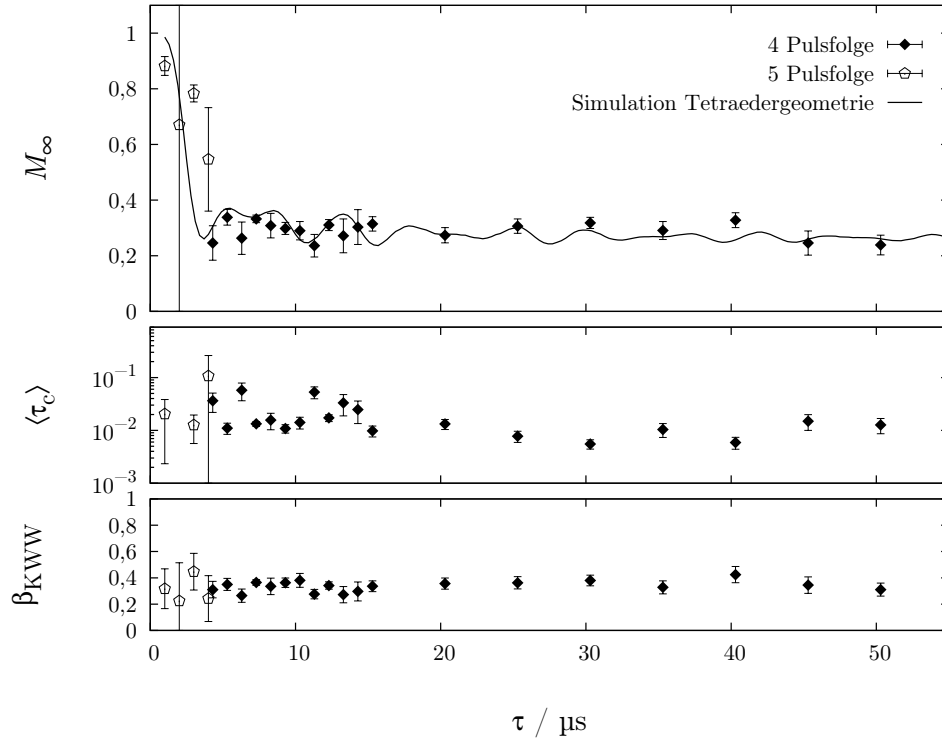


Abbildung 5.24: Die obere Auftragung zeigt die Endzustände M_∞ beim Stimulierten Echo für NaBrY18 bei 169 K. Die durchgezogene Linie entspricht einer – probenunabhängig – durchgeführten Berechnung für die Reorientierung der O–D-Bindung innerhalb einer Tetraedergeometrie. Darunter sind die Korrelationszeiten τ_c aufgetragen, die sich aus den Anpassungen von Gleichung 2.98 an die Magnetisierungsverläufe ergeben. Ganz unten die Streckungsparameter β_{KWW} aus denselben Anpassungen.

lich gewählten Evolutionszeiten sind in der Abbildung 5.23 aufgetragen. Aus der Wahl der Phasen für die Pulse beim Stimulierten Echo ergibt sich ein sogenanntes Zeeman-Experiment, bei dem Cos-Cos-Korrelationsfunktionen gemessen werden, die für sehr kurze Evolutionszeiten eine maximale Korrelation bedingen. Die Auftragungen zeigen stark gestreckte Verläufe der Magnetisierung. Die sich ergebenden Korrelationszeiten liegen im Bereich weniger Millisekunden. Der Endzustand der Magnetisierung sinkt bei den hier gezeigten Fällen auf 0,8 respektive für längere Evolutionszeiten auf unter 0,4 ab.

Wie weit der Endzustand $M_\infty(\tau)$ bei noch größeren Evolutionszeiten abfällt, lässt sich aus der Abbildung 5.24 entnehmen. Im oberen Teil ist hier der Endzustand über der Evolutionszeit aufgetragen. Schon bei kleinen Evolutionszeiten nimmt der Endzustand demnach stark ab, er verbleibt aber dann, bei leichten Variationen bis zu den größten gemessenen Evolutionszeiten im Bereich zwischen 0,2 und 0,4. Das entspricht sehr genau der Vorhersage für eine Reorientierung der O–D-Bindung in

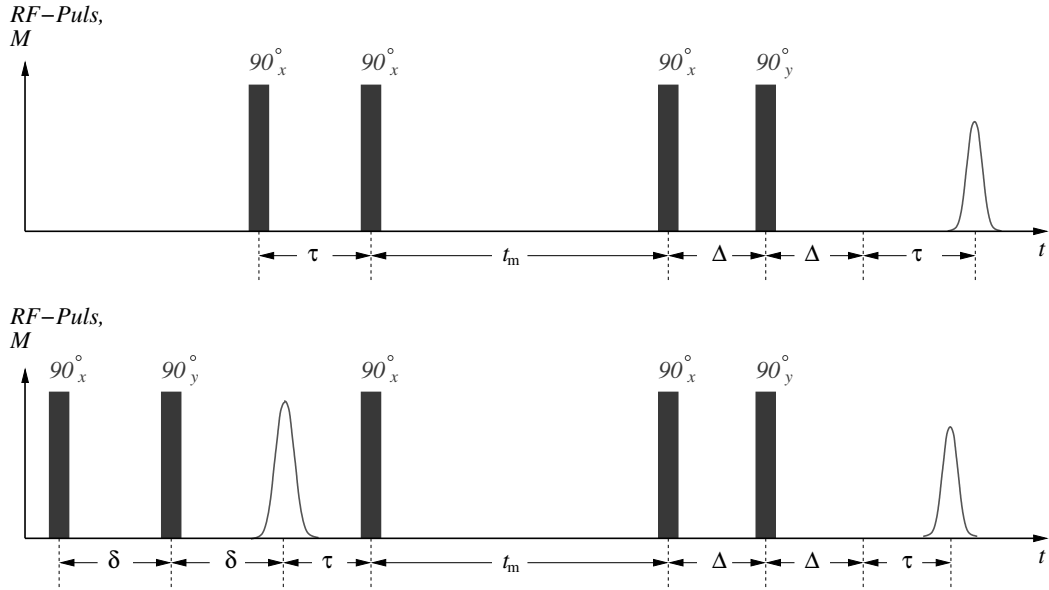


Abbildung 5.25: Vier- und Fünfpulsfolge für die Messung des Stimulierten Echos bei Deuteronen mit der Evolutionszeit τ und der Mischzeit t_m . Bei der oben abgebildeten Vierpulsfolge wird im Anschluss an die bekannte Pulsfolge für das Stimulierte Echo ein weiterer 90° -Puls eingestrahlt. Er ermöglicht es, die Totzeit nach dem dritten Puls zu umgehen und die Magnetisierung auch bei kurzen Evolutionszeiten schon früher, vor dem Echomaximum, aufzuzeichnen. Die unten wiedergegebene Fünfpulsfolge ersetzt außerdem den ersten 90° -Puls durch eine *Solid Echo*-Pulsfolge, wobei das eigentliche *Solid Echo* anstelle des ersten Pulses auftritt. Damit werden sehr kurze Evolutionszeiten $\tau \rightarrow 0$ möglich. Anstelle der hier beispielhaft angegebenen Phasen für die einzelnen Pulse wurde ein Phasenzklus verwendet; er findet sich im Anhang der Dissertation von Sorin Lusceac sowie bei Schäfer et al. [142, 180].

einer Tetraedergeometrie. Danach ist zu erwarten, dass die Restkorrelation ein Viertel beträgt. Dieselbe Abbildung enthält auch Auftragungen der Korrelationszeiten und Streckungsparameter, die sich aus den Anpassungen ergeben haben. Die Korrelationszeiten sind demzufolge bei teilweise großen Fehlerbalken leicht schwankend. Sie zeigen aber jedenfalls keine eindeutige Abhängigkeit von der Evolutionszeit. Das trifft auch für Streckungsparameter β_{KWW} zu, die zumeist zwischen 0,2 und 0,4 liegen, also eine breite Verteilung der Korrelationszeiten anzeigen.

Um die Konsistenz der Messungen zu belegen, ist es wichtig, den Magnetisierungsverlauf auch bei sehr kurzen Evolutionszeiten aufzunehmen. Das setzt die Überwindung experimenteller Limitierungen voraus. Bei Verwendung der üblichen Pulsfolge für ein Stimuliertes Echo kann die Evolutionszeit nicht beliebig kurz gewählt werden, da der Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen Totzeiten folgen, während der ein weiterer Puls oder die Datenaufnahme nicht ungestört möglich

sind. Um die Datenaufnahme nach dem letzten Puls auch bereits vor Ablauf der vollständigen Rephasierungszeit zu ermöglichen, wurden die meisten Messungen mittels einer Vierpulsfolge durchgeführt, bei der ein vierter Puls die Entstehung des Echos verzögert. Für ganz kurze Evolutionszeiten von nur wenigen Mikrosekunden wurde diese Pulsfolge zu einer Fünfpulsfolge erweitert, bei der ein *Solid Echo* anstelle des ersten Pulses tritt. Damit wird nicht zuletzt dem Problem begegnet, dass die Pulse selbst noch eine endliche Dauer aufweisen. Beide Pulsfolgen sind in der Abbildung 5.25 gezeigt und erläutert, eine ausführlichere Behandlung erfolgt in dem Buch von Duer und dem Aufsatz von Schäfer et al. [45, 180].

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Endzuständen des Stimulierten Echos und der Vorhersage für ein reines Tetraedersprungmodell ist bemerkenswert! Im hexagonalen Eis bei 216 K etwa sind die Magnetisierungsverläufe bei konstanter Evolutionszeit biexponentiell. Je nachdem welchen der beiden Prozesse man betrachtet, fallen die Endzustände auf ein Viertel oder ein Siebtel ab, wodurch die Translationsbewegung der Wassermoleküle zum Ausdruck kommt [73]. Für ein vergleichbares Verhalten gibt es bei Wasser in NaBrY18 keinen Anhaltspunkt, das mag womöglich auch an der tieferen Temperatur der hier präsentierten Messung liegen, die keine effektive Translationsdiffusion mehr erlaubt.

Bei benzolgefüllten NaY-Zeolithen fallen die Endzustände zwar anfangs – wie für das reine Tetraedersprungmodell zu erwarten – auf ein Viertel ab, sie sinken dann jedoch weiter auf unter ein Fünftel der Ausgangsmagnetisierung. Olaf Isfort hat dieses Verhalten durch eine Verteilung der Reorientierungswinkel um den idealen Tetraederwinkel erklärt [98]. Die Messungen an NaBrY18 ergeben offensichtlich keinen derartigen Hinweis auf eine Verteilung der Reorientierungswinkel!

Die Endzustände, die Thomas Martin Kirschgen für das Wirtsgitter eines Clathrat-Hydrats bei 177 K gemessen hat, fallen für große Evolutionszeiten ebenfalls von ein Viertel weiter gegen null ab. Das Bewegungsmodell, das er zur Erklärung heranzieht, sieht wie im hexagonalen Eis eine Kombination aus Reorientierung der O–D-Bindung und Translation des Wassermoleküls vor [123].

5.4 Diskussion

In den vorangegangenen Abschnitten wurde eine Vielzahl an Ergebnissen aus unterschiedlichen Messungen vorgestellt, die alle das Ziel hatten, die lokale Dynamik im Zeolithen NaBrY aufzuklären. Wie also bewegen sich die Wassermoleküle in den Hohlräumen der Zeolithstruktur? Um es vorwegzunehmen: Hier wird in der Folge nicht das eine, alles erklärende Modell vorgestellt werden. Dazu sind die Erkenntnisse trotz oder wegen der Vielzahl der Messungen nicht eindeutig genug. Dennoch soll im Folgenden der Versuch unternommen werden, die experimentellen Befunde zusammenzutragen, zu vergleichen und die denkbaren Modelle vor diesem Hintergrund zu bewerten.

Ein erster Befund ist eindeutig, er stimmt in allen relevanten Messungen überein: Unterhalb von etwa 190 K erstarrt die Bewegung der Wassermoleküle in der stärker beladenen Probe NaBrY18 weitgehend. Darauf deutet der Verlauf insbesondere der Protonenrelaxationszeiten hin, aber auch das Absinken des Streckungsparameters β_{KWW} auf Werte deutlich kleiner als eins bei niedrigeren Temperaturen. Letzteres zeigt an, dass die Bewegungsmittelung der Relaxationsprozesse wegfällt. Die Beobachtung eines typischen Festkörperspektrums bei Temperaturen unterhalb von 190 K stützt diese Interpretation. Die somit mehrfach experimentell gesicherte Übergangstemperatur von 190 K stimmt ziemlich genau mit der Vorhersage nach der Gibbs-Thomson-Gleichung 3.1 überein, die für einen Porenradius von 5,9 Å und eine Gibbs-Thomson-Konstante $K_{\text{GT}} = 494,8 \text{ KÅ}$ eine Temperatur von 189,3 K liefert.¹⁶ Der Übergang ist indes nicht allzu scharf. Besonders die Deuteronenmessungen weisen einen breiten Übergangsbereich zwischen 170 K und 190 K auf. Die Rotationsbewegung endet demnach nicht schlagartig, sondern – möglicherweise in Teilbereichen – verzögert.

Dieses differenzierte Verhalten ist bei der geringer beladenen Probe NaBrY4 noch ausgeprägter. Der Parameter β_{KWW} fällt hier auf kleinere Werte ab, bei der Protonenrelaxation insbesondere im Übergangsbereich. Dieser Übergangsbereich ist breiter und vor allem und um etwa 20 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Das ist ein wichtiger Befund. Er gibt einen deutlichen Hinweis auf eine *mögliche* Interpretation im Einklang mit den Erkenntnissen aus der Literatur:

Während die Wassermoleküle in der geringer beladenen Probe NaBrY4 vereinzelt an unterschiedliche Adsorptionsplätze gebunden sind, bilden sich bei höherer Beladung Cluster aus Wassermolekülen um diese Adsorptionsplätze herum aus [23, 42, 94, 187]. Die tetraedrische Struktur der Moleküle in diesen Clustern stabilisiert die Systeme hin zu höheren Temperaturen. Innerhalb der einzelnen Cluster mag die Spindiffusion zu einer einheitlichen Relaxation der Protonenspins führen. Der Abstand zwischen den Clustern oder in der geringer beladenen Probe zwischen den Wassermolekülen ist dagegen hinreichend groß, dass die Spindiffusion insgesamt keine einheitliche Relaxationszeit bewirkt. Der experimentelle Befund, dass die Spindiffusion bei kleinen Temperaturen nicht zu einer Mittelung der Relaxationszeiten führt, mag als ein weiterer Beleg für die Existenz solcher in der Literatur postulierter Cluster dienen.

Die Korrelationszeiten für die Reorientierungsbewegung der einzelnen Wassermoleküle sind unterschiedlich. Das ergibt sich aus dem sehr kleinen Verteilungsparameter β_{CD} , der für die Auswertung der Relaxationskurven angenommen werden musste, aber außerdem auch aus dem ähnlich kleinen Streckungsparameter β_{KWW} für die Anpassung des Stimulierten Echos. Auch hier gilt, dass die Verteilung der Korre-

¹⁶Auf die Problematik dieser Berechnung nach der Gibbs-Thomson-Gleichung, insbesondere im Hinblick auf die Anwendbarkeit des zugrunde liegenden Modells und der verwendeten Größen wurde bereits in Kapitel 3.1 eingegangen.

lationszeiten in der geringer beladenen Probe NaBrY4 noch breiter ausfällt. Eine Erklärung für die stark unterschiedlichen Korrelationszeiten kann ebenso unter der Annahme von Clustern erfolgen, die Bewegungsprozesse in unterschiedlichem Maße ermöglichen.

In diesem Zusammenhang sollte jedoch ein weiterer Aspekt bedacht werden, der gleichfalls einen Erklärungsansatz liefert: Wie im Kapitel 3.2.2 auf Seite 117 dargestellt, ist vermutlich nur ein Teil (70-90 %) der kleineren Sodalithkäfige gegenüber dem Eindringen von Wassermolekülen blockiert. Geht man davon aus, dass in ein Viertel dieser Käfige doch Wassermoleküle eindringen können, wo sie bevorzugt adsorbiert werden, so bedeutet dies, dass sich bei der schwächer beladenen Probe NaBrY4 ein Viertel des insgesamt adsorbierten Wassers in den kleinen Käfigen befindet. Bei der stärker beladenen Probe NaBrY18 wäre lediglich ein Achtzehntel aller Moleküle in den Sodalithkäfigen. Zieht man weiter in Betracht, dass ein Austausch zwischen großen und kleinen Käfigen vermutlich stark verzögert ist [14, 124, 187], so würde auch dieses Szenario eine mögliche Erklärung des experimentellen Befundes erlauben. Der im Übergangsbereich langsam relaxierende Anteil der Magnetisierung (^1H -NMR) liegt bei der schwächer beladenen Probe zwischen knapp 10 % und 30 %, bei der stärker beladenen Probe (^2H -NMR) zwischen 10 % und 20 %. Das deckt sich nun allerdings nicht ganz mit dem eben angenommenen Anteil der Moleküle in den Sodalithkäfigen.

Wie verlässlich sind die mittleren Korrelationszeiten aus der Auswertung der Deuteronenrelaxationszeiten? Die sich ergebenden sehr kleinen Verteilungsparameter β_{CD} mögen misstrauisch stimmen. Durch die Messung des Stimulierten Echos wurde die Korrelationszeit für die Reorientierungsbewegung in der Probe NaBrY18 bei 169 K direkt gemessen. Bei Deuteronen gilt weiterhin für das T_2 -Minimum $\omega_Q \tau_c \approx 1$. Somit lässt sich für das durch transversale Relaxation bedingte Minimum der um den Temperatureinfluss korrigierten Magnetisierung MT (Abbildung 5.15) ebenfalls eine Korrelationszeit $\tau_c = 1/(\pi 174 \text{ kHz}) = 1,8 \mu\text{s}$ bestimmen. Außerdem gilt nach dem BPP-Modell am Minimum der mittleren Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ bei Protonenfrequenz $\tau_c = 0,6158/(2\pi 99,55 \text{ MHz}) = 6,2 \text{ ns}$. Alle genannten Korrelationszeiten wurden für einen Vergleich in der Abbildung 5.26 über der inversen Temperatur aufgetragen.

Man erkennt, dass zumindest die Korrelationszeiten aus dem MT -Minimum im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen aus der Anpassung der *Cole Davidson*-Verteilung an die Relaxationszeiten übereinstimmen. Insbesondere bestätigen sie die kürzeren Korrelationszeiten für die Probe NaBrY4 bei vergleichbar hoher Temperatur. Die aus der Messung des Stimulierten Echos bei 169 K bestimmte Korrelationszeit ist zu lang, um sie zuverlässig mit den übrigen Ergebnissen vergleichen zu können, die für einen Vergleich extrapoliert werden müssten. Eine Übereinstimmung ist ausweislich der Abbildung 5.26 zumindest nicht ausgeschlossen. Die Korrelationszeit aus dem $\langle T_1 \rangle$ -Minimum liegt dagegen um wenigstens eine Größenordnung über den anderen Werten. Das mag der hier unzulässigen Auswertung nach dem BPP-Modell anzulasten sein.

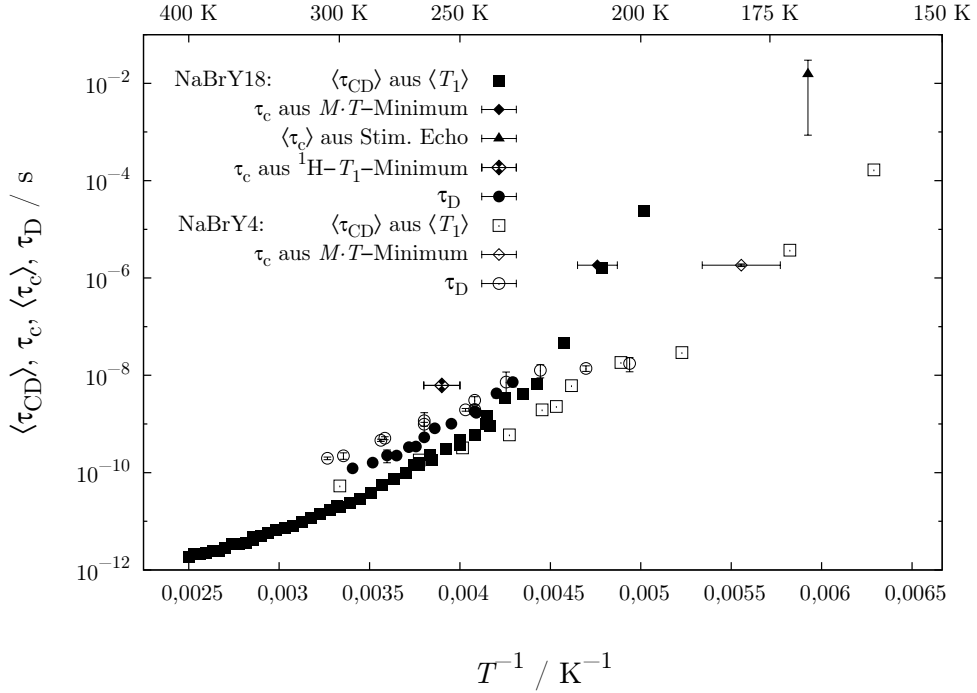


Abbildung 5.26: Temperaturabhängige Korrelationszeiten für die Proben NaBrY18 (ausgefüllte Symbole) und NaBrY4 (leere Symbole). Mit Rechtecken sind die Korrelationszeiten aus der Anpassung einer *Cole Davidson*-Verteilung an die Deuteronenrelaxationszeiten markiert, mit Rauten die Korrelationszeiten aus dem *MT*-Minimum und mit einem Dreieck die Korrelationszeit aus der Messung des Stimulierten Echos bei 169 K. Mit einer teilausgefüllten Raute ist die Korrelationszeit (für beide Proben identisch) am $\langle T_1 \rangle$ -Minimum bei Protonenfrequenz eingetragen. Schließlich sind zu Vergleichszwecken auch die Diffusionszeiten $\tau_D = \langle r^2 \rangle / (6D)$ dargestellt, die sich für eine mittlere Sprunglänge von 2,8 Å, dem – hier einigermaßen willkürlich gewählten – Abstand zweier Sauerstoffatome im hexagonalen Eis, aus den Messungen des Diffusionskoeffizienten ergeben.

In der Abbildung 5.26 sind schließlich im Sinne einer umfassenden Synopse für beide Proben auch Zeiten τ_D aufgetragen, die aus dem temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten gewonnen wurden. Dazu wurde als mittlere Sprunglänge $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 2,8 \text{ Å}$, der Abstand zweier Sauerstoffatome im Eis, in die Gleichung $\tau_D = \langle r^2 \rangle / (6D)$ eingesetzt. Die Wahl dieser Sprunglänge ist erst einmal willkürlich. Es gibt keinen Beleg, dass der Elementarschritt der Translationsbewegung gerade dieser Länge entspricht. Einiges spricht vor dem Hintergrund der oben gemachten Überlegungen zur Verteilung der Wassermoleküle in den Käfigen vielmehr dafür, dass für den Elementarschritt größere Längenskalen in Betracht zu ziehen sind. Damit ergäben sich auch größere Sprungzeiten, die noch weiter oberhalb der anderen gemessenen

Korrelationszeiten lägen. Andererseits ist klar, dass nicht jeder Reorientierungsprozess, der sich in der Korrelationszeit τ_{CD} ausdrückt, mit einem Translationsschritt verbunden ist. Man muss vielmehr davon ausgehen, dass je nach Bewegungsmodell ein Proportionalitätsfaktor f die charakteristischen Zeiten in der Form $\tau_{CD} = f \tau_D$ verknüpft [73]. Ohne Berücksichtigung dieses Zusammenhang würde man für eine Sprunglänge $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 1,5 \text{ \AA}$ die beste Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus den Relaxations- und Diffusionsmessungen erhalten. Doch dieser Wert besitzt offensichtlich keine physikalische Bedeutung!

Somit darf aus der Abbildung 5.26 keinesfalls der Schluss gezogen werden, dass wegen der annähernden Übereinstimmung der Zeiten die Rotations- und Translationsbewegung gekoppelt wären. Allenfalls kann man der Auftragung entnehmen, dass die wiedergegebenen Prozesse mit ähnlichen Aktivierungsenergien verbunden sind. Im Temperaturintervall zwischen etwa 230 K und 300 K scheinen die charakteristischen Zeiten für die geringer beladene Probe NaBrY4 übereinstimmend eine kleinere Aktivierungsenergie zu zeigen als für die stärker beladene Probe NaBrY18. Und sowohl die Korrelationszeiten $\langle \tau_{CD} \rangle$ als auch die Sprungzeiten τ_D ändern bei der Probe NaBrY4 ihren Verlauf unterhalb einer Temperatur von etwa 215 K beziehungsweise 225 K: Die Aktivierungsenergie würde demnach bei tieferen Temperaturen nochmals geringer sein als in der anderen Probe.

Woher stammt dieser Knick in der Arrheniusauftragung der Korrelationszeiten, wie ihn die Abbildung 5.26 aber auch und noch deutlicher die Abbildung 4.14 auf Seite 171 zeigt? Die Frage kann hier für das vorliegende System selbst nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Wohl aber sei darauf verwiesen, dass ein solches Abknicken bei eben dieser Temperatur bereits häufiger für Wasser in begrenzten Geometrien beobachtet wurde. So berichten Mallamace et al. über ihre Messungen von Wasser in den Poren von MCM-41 mit einem Durchmesser von 14 \AA [143]: Danach ergibt sich ein solcher Knick bei $(223 \pm 2) \text{ K}$ in den Arrheniusauftragungen sowohl des inversen Diffusionskoeffizienten, der mittels gepulster Feldgradienten bestimmt wurde, als auch der durch Neutronenstreuung gemessenen mittleren Translations-Relaxationszeit. Oberhalb dieser Temperatur würden beide Kenngrößen durch ein Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten beschrieben, bei tieferen Temperaturen dagegen durch ein Arrheniusverhalten mit einer Aktivierungsenergie von 19 kJ/mol beziehungsweise $20,5 \text{ kJ/mol}$.

Die Autoren sehen in diesem Befund einen Beleg für einen *Fragil-Stark-Übergang*. Damit beziehen sie sich auf Charles Austen Angell, der glasbildende Flüssigkeiten in zwei Kategorien eingeteilt hat: Solche, deren dynamische Kenngrößen wie die Viskosität oder eben der inverse Diffusionskoeffizient einem Arrheniusverhalten folgen (»stark«) und solche, bei denen diese Kenngrößen nicht durch ein Arrhenius-, sondern zum Beispiel durch ein Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten beschrieben werden (»fragil«). Unterkühltes Wasser ist demnach eine Besonderheit unter den Glasbildnern, weil es bei höheren Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts ein Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten zeigt und damit zu den »fragilen« Flüssigkeiten

gehört, dagegen aber bei tiefen Temperaturen einem klaren Arrheniusverhalten folgt. Wasser werde demnach durch einen Fragil-Stark-Übergang charakterisiert, der durch strukturelle Veränderungen bedingt sei [99]. Hintergrund ist die Beobachtung von zwei verschiedenen amorphen Eisphasen bei tiefen Temperaturen: Hochdichtes amorphes Eis (HDA) und niedrig dichtes amorphes Eis (LDA). Ersteres entsteht bei hohem Druck, ohne dass sich ein tetraedrisches Wasserstoffbrückennetzwerk voll ausbildet, letzteres bei geringem Druck. In der unterkühlten Flüssigkeit entsprächen den beiden amorphen Festkörpern die zugehörigen flüssigen Phasen HDL und LDL (*High* und *Low Density Liquid*) [149]. Der Untersuchung dieser flüssigen Phasen und eines hypothetischen zweiten kritischen Punktes steht allerdings entgegen, dass unterkühltes Wasser beim Abkühlen spätestens bei einer Temperatur von 231 K kristallisiert und die beiden amorphen Eisphasen beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 150 K ebenfalls kristallisieren. Der fragliche Temperaturbereich bleibt also in einer größeren Menge Wasser unzugänglich (*»No Man's Land«*). Anders verhält es sich für Wasser in begrenzten Geometrien, das sich sehr viel stärker unterkühlen lässt, ohne zu kristallisieren. Der Fragil-Stark-Übergang wäre demnach mit dem Übergang von HDL zu LDL zu identifizieren [143].

Belegt das Abknicken im Verlauf der Korrelations- und Sprungzeiten im System NaBrY4 also einen solchen Fragil-Stark-Übergang? Das wäre eine allzu gewagte These. Merkwürdig ist in diesem Zusammenhang vor allem der Umstand, dass dieses Verhalten deutlich nur in der schwächer beladenen Probe beobachtet wird. Hier muss man bedenken, dass sich vier Wassermoleküle im Superkäfig eines Zeoliths kaum durch dieselbe Struktur und das gleiche dynamische Verhalten beschreiben lassen wie in einer großen Menge Wasser. Auffällig ist indes schon die frappierende Übereinstimmung im temperaturabhängigen Verhalten der Korrelationszeiten und inversen Diffusionskoeffizienten von Wasser im Zeolithen NaBrY und Wasser in MCM-41.

Die unsichere Erklärung für das eben beschriebene Verhalten in der schwächer beladenen Probe NaBrY4 bei etwa 220 K macht einmal mehr auf das Desiderat eines zuverlässigen Modells für die Dynamik der Wassermoleküle in den Zeolithen aufmerksam. Deshalb seien hier noch einmal in einem größeren Zusammenhang die bereits zur Erklärung der gemessenen Spektren herangezogenen Bewegungsmodelle diskutiert:

Da ist zum einen das Modell aus einer Kombination von Tetraeder- und C₂-Symmetriesprüngen, das O'Hare et al. für das System Wasser in NaA-Zeolithen entwickelt haben [155]. Es erklärt dort im Gegensatz zu anderen untersuchten Modellen sowohl die Spektren als auch die temperaturabhängigen Relaxationszeiten. Mag es auch eine Erklärung für das vorliegende System sein? Solange hierzu keine umfassenden Berechnungen und Simulationen stattgefunden haben, muss diese Frage bejaht werden. Ein Bestandteil dieses Modells stimmt indes skeptisch: Das im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Flüssigkeit im Zentrum des Spektrums erscheinende Signal ist sowohl bei reinen Tetraeder- als auch bei C₂-

Symmetriesprüngen eher scharf und schmal [194]. Das gilt letztlich auch für die von O'Hare et al. unter der Annahme konstanter Populationen für beide Bewegungen und einer variablen Austauschrate berechneten Spektren: Sie sind in der Mitte sehr viel intensiver und schärfer als im vorliegenden System NaBrY. Immerhin vollzieht sich der Übergang bei dem von O'Hare et al. vorgeschlagenen System innerhalb eines Bereichs deutlich veränderter Korrelationszeiten. Das stimmt mit dem vorliegenden Befund überein.

O'Hare et al. berichten bei Temperaturen oberhalb des Übergangs von annähernd monoexponentiellen Relaxationskurven. Am zentralen Maximum des Spektrums gemessen erhalten sie einen Streckungsparameter $\beta_{\text{KWW}} > 0,94$. Leider wurde die Relaxation nicht außerdem bei tiefen Temperaturen untersucht. Im vorliegenden System NaBrY deuten jedenfalls alle Messungen im Übergangsbereich und bei tieferen Temperaturen auf eine breite Verteilung an Korrelationszeiten hin. Dafür sprechen übereinstimmend die Streckungsparameter β_{KWW} aus sämtlichen T_1 -Relaxationsmessungen sowie aus den Cos-Cos-Korrelationsfunktionen, die Verteilungsparameter β_{CD} sowie der Verlauf von T_2 bei der Probe NaBrY4 im Übergangsbereich.

Die Breite des Signals im Zentrum des Pakespektrums kann nicht als Argument gegen ein Bewegungsmodell dienen, das von einer Verteilung der Korrelationszeiten ausgeht. Zwar müsste im vorliegenden Fall ergänzend zum Pakespektrum eine Lorentzfunktion mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von etwa 41 kHz herangezogen werden, doch in anderen Systemen, die durch Zweiphasenspektren beschrieben werden, ist das Verhältnis zwischen der Breite der Lorentzlinie und der des Pakespektrums ähnlich groß oder gar noch größer [141, 146]. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre in einem Austausch zwischen den Populationen zu suchen, wie ihn auch O'Hare et al. in ihrem Modell annehmen.

Soll das Spektrum durch eine Überlagerung aus den Spektren zweier Populationen mit unterschiedlichen mittleren Korrelationszeiten erklärt werden, liegt es jedoch nahe, für die jeweils charakteristischen Bereiche des gemessenen Spektrums auch unterschiedliche Relaxationszeiten zu erwarten. Um dieser Überlegung nachzugehen, wurde die longitudinale Relaxation bei zwei Temperaturen im Übergangsbereich (180 K und 190 K) für die stärker beladenen Probe NaBrY18 spektral aufgelöst untersucht. Die Abbildung 5.27 zeigt nun jedoch auf den ersten Blick nahezu identische Relaxationskurven für das gesamte Spektrum wie für die äußeren Bereiche und das Zentrum.

Lässt sich dieser Befund mit dem Modell einer Korrelationszeitenverteilung in Einklang bringen? Bei einer bloßen Überlagerung eines Festkörper- und eines Flüssigkeitsspektrums würde man in der Tat deutlicher voneinander abweichende Relaxationszeiten erwarten. Aber bei einer kontinuierlichen Verteilung der Korrelationszeiten sollte sich auch das letztlich gemessene Spektrum aus einer breiten Verteilung an Spektren aus dem Übergangsbereich zusammensetzen. Und genau dafür sprechen die kleinen Streckungsparameter β_{KWW} , die sich auch hier wieder aus der Auswertung

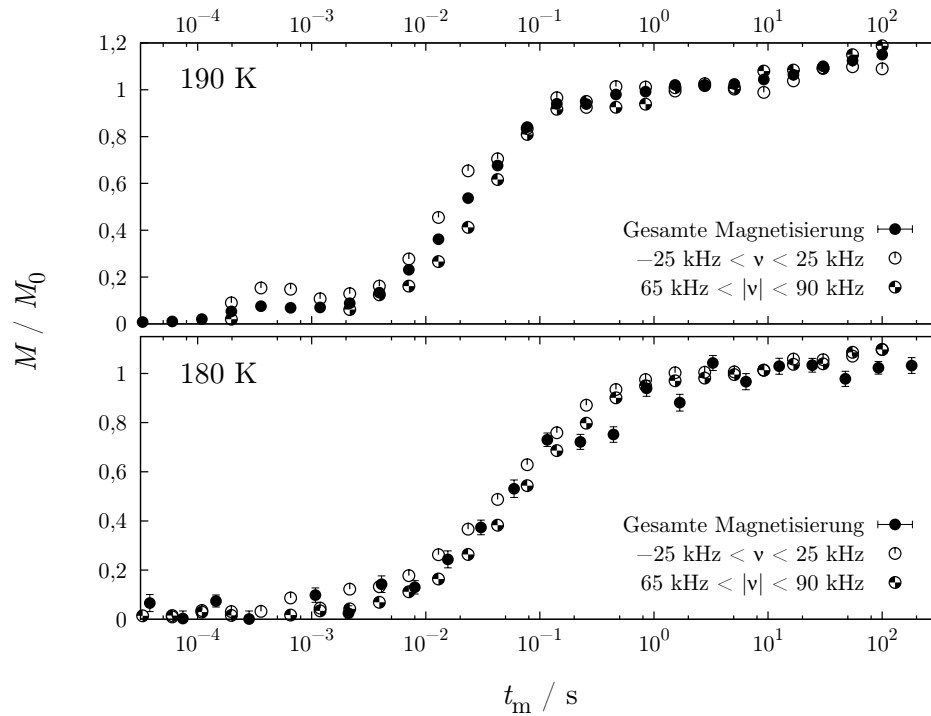


Abbildung 5.27: Um die Spektrenform im Übergangsbereich zu erklären, wurde die longitudinale Relaxation der Magnetisierung in der Probe NaBrY18 spektral aufgelöst untersucht, in der oberen Auftragung bei einer Temperatur von 190 K, unten bei 180 K. Es ist jeweils der Magnetisierungsverlauf für das gesamte Spektrum, für das Zentrum des Spektrums $\pm 25 \text{ kHz}$ und für den Bereich der Singularitäten zwischen 65 kHz und 90 kHz aufgetragen. Auf den ersten Blick sind die Verläufe nahezu identisch. Eine Auswertung ergibt für das Zentrum bei 180 K: $T_1 = (127 \pm 7) \text{ ms}$, $\beta_{\text{KWW}} = 0,61 \pm 0,02$ und für den Rand $T_1 = (149 \pm 9) \text{ ms}$, $\beta_{\text{KWW}} = 0,72 \pm 0,02$. Bei einer Temperatur von 190 K erhält man für das Zentrum $T_1 = (40 \pm 6) \text{ ms}$, $\beta_{\text{KWW}} = 0,65 \pm 0,05$ und für den Rand $T_1 = (43 \pm 4) \text{ ms}$, $\beta_{\text{KWW}} = 0,97 \pm 0,07$.

der spektral aufgelösten Relaxationskurven ergeben. Vor dieser Überlegung ist es nicht zwingend, sich stärker voneinander unterscheidende Relaxationszeiten für die beiden spektralen Bereiche zu erwarten. Tatsächlich weichen die Relaxationszeiten, die sich aus der Anpassung einer gestreckt exponentiellen Funktion an die spektral aufgelösten Magnetisierungsverläufe ergeben, zumindest bei 180 K auch signifikant voneinander ab. Zusammenfassend muss demnach betont werden, dass die Auswertung der spektral aufgelösten Relaxationskurven einer Verteilung der Korrelationszeiten nicht widerspricht, sondern im Gegenteil erneut auf eine solche Verteilung hinweist! Nur darf das Bewegungsmodell offensichtlich nicht so einfach gewählt werden, dass lediglich zwei voneinander isolierte Bereiche mit jeweils ein-

heitlicher Korrelationszeit angenommen werden. Alternativ könnte im Übrigen auch ein schneller Austausch zwischen den Bereichen unterschiedlicher Korrelationszeiten für eine einheitliche Relaxationszeit sorgen. Voraussetzung hierfür wäre eine Austauschrate, die kürzer ist als T_1 .

Nicht verschwiegen werden soll an dieser Stelle ein Argument, das gegen eine Verteilung der Korrelationszeiten spricht: Ausweislich der Auftragung 5.15 auf Seite 261 durchläuft die Magnetisierung unter Berücksichtigung des Curiegesetzes etwa im Übergangsbereich ein ausgeprägtes Minimum. Das ist in der Deuteronen-NMR zu erwarten, wenn die Korrelationszeit in etwa der inversen Quadrupolfrequenz entspricht. Der starke Rückgang der Magnetisierung im Bereich des Minimums spricht eher für eine einheitliche Korrelationszeit.

Das von Burkhard Geil entwickelte Modell, das auf verzerrten Tetraedersprüngen und einer gaußförmigen Verteilung dieser Verzerrungen beruht, stellt für Wassermoleküle in heterogener Umgebung sicherlich eine angemessene Beschreibung dar und vermag vor allem die Form der gemessenen Spektren gut wiederzugeben. Eine genauere Betrachtung führt jedoch zu der Erkenntnis, dass die hierfür temperaturabhängig heranzuziehenden Korrelationszeiten nicht konsistent sind mit denen aus den anderen Messungen an derselben Probe. Schon vor diesem Hintergrund muss das Modell in seiner unveränderten Form ausscheiden. Es wäre weiterhin erklärungsbedürftig, weshalb die Endzustände des Stimulierten Echos sehr genau auf ein Viertel und nicht weiter abfallen. Das schließt eigentlich jede Kleinwinkeldynamik aus. Olaf Isfort musste für Benzol in NaY-Zeolithen eine Verteilung der Sprungwinkel beim Tetraedersprung annehmen, um die Endzustände erklären zu können, die sehr rasch von ein Viertel bis auf null abfallen [98]. Daraus erwächst zwangsläufig die Frage, weshalb die Endzustände von Wasser in NaBrY-Zeolithen auf derselben Zeitskala bei einem Viertel der Anfangskorrelation verharren und sich sehr gut durch eine Berechnung für den einfachen Tetraedersprung wiedergeben lassen, wie die Abbildung 5.24 belegt. Sollten im Übrigen C_2 -Symmetriesprünge vorkommen, wie von O'Hare et al. postuliert, so müssten diese hinreichend schnell erfolgen, um nicht durch die Messung des Stimulierten Echos detektiert zu werden. Sehr schnelle C_2 -Symmetriesprünge würden andererseits zu einer Bewegungsmittelung des gemessenen Spektrums führen. Da bei der entsprechenden Temperatur jedoch ein Pakespektrum gemessen wird, bliebe für eine solche Bewegung nur ein kleines Zeitfenster.

Was bleibt? Bemerkenswert ist vor allem der zuletzt erneut angesprochene Befund, wonach ausweislich der Endzustände beim Stimulierten Echo Tetraedersprünge die Bewegung der Wassermoleküle in den Zeolithen dominieren. Es gibt demnach auch keine sichtbare Kleinwinkeldynamik. Weiterhin unwidersprochen ist die breite Verteilung der Korrelationszeiten bei tiefen Temperaturen. Dadurch ist belegt, dass die Wassermoleküle in höchst unterschiedlichen Umgebungen adsorbiert sind. Ein Modell, das letztlich die Bewegung von Wasser in Zeolithen erfolgreich zu beschreiben vermag, wird beide Aspekte berücksichtigen müssen.

6 Zusammenfassung

6.1 Zusammenfassung und Ausblick

Zeolithe sind Alumosilikate, in deren Hohlräumen Gastmoleküle adsorbiert werden können. Bei den Hohlräumen werden kleinere Käfige, in die nur kleinere Moleküle bis hin zu Wasser eindringen können, von größeren Kavitäten unterschieden. Die Hohlräume sind über Fenster und Kanäle von unterschiedlichen Abmessungen miteinander verbunden. Das ermöglicht eine Diffusion der Gastmoleküle innerhalb der Kristallstruktur. Die Messung der intrakristallinen Diffusion in Zeolithen gilt seit Jahrzehnten als eine große Herausforderung. Einen wesentlichen Einfluss auf Adsorption und Diffusion der Gastmoleküle haben die in der Struktur an unterschiedlichen Positionen enthaltenen Kationen. Sie dienen dem Ladungsausgleich, der notwendig ist, da dreiwertiges Aluminium tetraedrisch an der Stelle von Siliziumatomen in die Struktur eingebunden ist.

Seit der erstmaligen Beschreibung durch Axel Fredric Cronstedt im Jahr 1756 sind bis heute 184 verschiedene Zeolithstrukturen bekannt. Etwa ein Drittel davon kommt in der Natur vor und ist dort zumeist vulkanischen Ursprungs, die übrigen Strukturen wurden im Labor synthetisiert. In der vorliegenden Arbeit wurden Zeolithe mit LTA- und Faujasitstruktur untersucht. Beide bestehen aus kleineren Sodalithkäfigen mit einem Durchmesser von $6,6 \text{ \AA}$ sowie größeren Kavitäten mit $11,4 \text{ \AA}$ beziehungsweise $11,8 \text{ \AA}$ Durchmesser. Letzterer Wert gilt für die Faujasitstruktur, die sich außerdem durch besonders große Öffnungen zwischen den Hohlräumen auszeichnet und damit die offenste aller Zeolithstrukturen darstellt.

Bei den synthetisch hergestellten Faujasiten unterscheidet man nach Art der Kationen und dem Si/Al-Verhältnis: Untersucht wurden in der vorliegenden Arbeit sowohl aluminiumreiche NaX- als auch siliziumreiche NaY-Zeolithe. Während NaX-Zeolithe mit Kristallitdurchmessern bis 100 \mu m hergestellt werden können, gelingt die Synthese von NaY-Zeolithen nur bis zu Größen von einigen wenigen Mikrometern. Das macht Messungen der intrakristallinen Selbstdiffusion mittels gepulster Feldgradienten unmöglich, weil damit die Diffusionsbewegung auf größeren Längenskalen erfasst wird. Seit Tiselius 1934 zum ersten Mal die Diffusion in Zeolithen gemessen hat, erbrachten Diffusionsmessungen mittels unterschiedlichster Methoden stark divergierende Ergebnisse. Das liegt daran, dass diese Methoden entweder Transport- oder Selbstdiffusion und zudem auf ganz unterschiedlichen Längenskalen messen. Nur bei hinreichend großen Kristalliten und langen Relaxationszeiten vermag die gepulste Feldgradienten-NMR intrakristalline Selbstdiffusion zu messen.

Zeolithe begegnen einem im Alltag als ein Hauptbestandteil von Waschpulver. Sie dienen dort als Ionenaustauscher der Wasserenthärtung. Zeolithe werden weiterhin als Trockenmittel eingesetzt; durch ihre Fähigkeit, größen- und formselektiv zu adsorbieren, eignen sie sich als Molekularsieb. Die Sorptionswärme kann in Wärmepumpen oder -speichern genutzt werden. In großem Maßstab werden synthetische Zeolithe als Katalysator in der Erdölindustrie eingesetzt, um langkettige Kohlenwasserstoffe aufzuspalten. Hier finden insbesondere auch NaY-Zeolithe Verwendung, weshalb ein großes Interesse an der intrakristallinen Dynamik in diesem System besteht.

Die Gefrierpunktniedrigung von Wasser in kleinen Poren wird empirisch durch die Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben. Es ist fraglich, ob diese Gleichung auch für die wenigen Wassermoleküle in den Hohlräumen der Zeolithe Gültigkeit besitzt und ob die Beschreibung überhaupt angemessen ist, selbst wenn, wie vorgeschlagen, Randeffekte berücksichtigt werden. Zur Aufklärung der lokalen Wasserdynamik in Zeolithen wurden seit Ende der 1960er Jahre NMR-Relaxationsmessungen herangezogen. Zur Erklärung der daraus gewonnenen Befunde wurde von Pfeifer et al. in Leipzig ein Mehrbereichsmodell für die Wasserdynamik entwickelt. Seither wurde die lokale Bewegung der Wassermoleküle durch Neutronenstreuung, die beladungsabhängige Messung der Adsorptionswärme und durch Simulationen erforscht. Ein konsistentes Bild von der Wasserdynamik hat man dadurch insgesamt nicht erhalten. Schon was die bevorzugte Position der Kationen und damit zusammenhängend der Wassermoleküle in der Zeolithstruktur betrifft, sind die Befunde widersprüchlich. Zuletzt haben O'Hare et al. die Wasserdynamik in NaA-Zeolithen mittels der Deuteronen-NMR untersucht. Um sowohl die gemessenen Spektren als auch das Relaxationsverhalten zu erklären, schlagen sie ein Modell von Tetraeder- und C_2 -Symmetriesprüngen für die Wasserdynamik in diesem System vor.

Für die vorliegende Arbeit kamen neben klassischen ^1H -Relaxationsmessungen vor allem die statische Feldgradienten- und die Deuteronen-NMR zum Einsatz. In beiden Fällen misst man mittels eines Stimulierten Echos eine Phasenkorrelationsfunktion. Die akkumulierte Phase hängt im ersten Fall vom magnetischen Feldgradienten und im anderen Fall von der Quadrupolfrequenz ab. Durch gezielte Wahl der Evolutionszeit wird im Feldgradienten ein generalisierter Streuvektor $Q = \gamma g \tau$ und damit die Längenskala definiert, auf der das Experiment auf eine Translationsbewegung empfindlich ist. Unter Einfluss der Quadrupolwechselwirkung bestimmt die Evolutionszeit, inwieweit auch kleinwinklige Reorientierungen beobachtet werden. Eine Restkorrelation bei der Messung des Stimulierten Echos weist im Gradienten auf Diffusion in eingeschränkten Geometrien und bei der Deuteronen-NMR auf die Geometrie des elementaren Sprungprozesses hin.

Bei Diffusionsmessungen mittels gepulster Gradienten wird häufig die Echoamplitude in Abhängigkeit des maximalen Gradienten gemessen. Damit wird aber auch die Längenskala während des laufenden Experiments variiert. Für die hier vorgestellten Messungen blieb nicht nur der Gradient, sondern auch die Evolutionszeit und damit der generalisierte Streuvektor $Q = \gamma g \tau$ konstant. So war es möglich, die Diffusivität

bei unterschiedlichem Q , also auf jeweils klar definierten Längenskalen zu messen. Die Ergebnisse der Messungen an vollständig wasserbefüllten NaA-Zeolithen zeigt beispielhaft die Abbildung 4.5 auf Seite 159: Demnach steigt der Wert des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_{app} hin zu kleinem Q stark an, bei großem Q wird hingegen ein konstanter Diffusionskoeffizient gemessen. Der Anstieg von D_{app} bei kleinem Q trat unabhängig von der Temperatur und grundsätzlich bei allen Proben auf, ist jedoch bei Proben mit großen Kristalliten hin zu kleinerem Q verschoben. Im Bereich des Anstiegs von D_{app} bei kleinem Q verlaufen die Magnetisierungskurven nicht mehr monoexponentiell. Das stützt die Interpretation, wonach die Diffusion auf der Längenskala der Kristallitgröße eingeschränkt ist, während das Plateau bei großem Q anzeigt, dass hier freie intrakristalline Diffusion gemessen wurde. Die gemessenen intrakristallinen Diffusionskoeffizienten stehen im Einklang mit der Literatur, soweit hier überhaupt vergleichbare Werte vorliegen.

Um die Interpretation des experimentellen Befundes weiter zu untermauern, wurden *Random Walk*-Simulationen entwickelt. Sie sollen die Diffusion der Wassermoleküle in der begrenzten Geometrie der Kristalliten abbilden. Für das Verhalten eines *Random Walkers* bei Wandkontakt wurden verschiedene Szenarien (Reflexion, Absorption, Kombinationen aus Reflexion und Absorption, Verlassen des Kristalliten mit »freiem Flug« in einen benachbarten Kristalliten) angenommen und überprüft. Die Simulationen liefern nach beliebigen Zeiten Propagatoren $P(x, t)$. Aus den Propagatoren lässt sich durch Fouriertransformation und Umparametrisieren die Größe $P(Q, t)$ gewinnen, die sich unter Berücksichtigung der Relaxation mit den gemessenen Magnetisierungskurven vergleichen lässt und aus der Diffusionskoeffizienten gewonnen werden können. Abgesehen von dem Szenario vollständiger Reflexion erhält man für alle simulierten Szenarien einen Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei kleinem Q . Eine genauere Auswertung ergibt, dass die *Random Walker* mit etwa zehnprozentiger Wahrscheinlichkeit entweder den Kristalliten bei einem Wandkontakt verlassen oder dort absorbiert werden. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Szenarien ist zwar anhand der Simulationen, aufgrund ungenügender Datenqualität aber nicht anhand des experimentellen Befundes möglich.

Als wesentliches Ergebnis der Simulationen bleibt festzuhalten, dass mittels der statischen Feldgradienten-NMR bei hinreichend großem Q tatsächlich freie, intrakristalline Diffusion gemessen wird. Der Anstieg des scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei kleinem Q kann durch eingeschränkte Diffusion erklärt werden, wobei die Polydispersität des Probenmaterials berücksichtigt werden muss. Die Messungen an einer Probe mit großen NaX-Zeolithen lassen sich indes nur dann mit den Simulationen in Einklang bringen, wenn hierfür interne Diffusionsbarrieren angenommen werden. Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit ähnlichlautenden Erkenntnissen in der Literatur. An dieser Stelle wären zukünftig zum Vergleich weitere Q -abhängige Messungen an Zeolithen mit bekannter Kristallitgröße wünschenswert. Alternativ sollte man erwägen, die Größe der Kristallite in einer der NaBrY-Proben durch Elektronenmikroskopie zu bestimmen. Die Öffnung einer Probe würde allerdings

deren definierte Befüllung zerstören.

Um die Leistungsfähigkeit der statischen Feldgradienten-NMR (SFG-NMR) unter Beweis zu stellen, fanden vergleichende Messungen mittels gepulster Feldgradienten (PFG-NMR) statt. Obwohl die Messungen an einer Probe mit großen Kristalliten erfolgten, wurde das Plateau mit konstantem, intrakristallinem Diffusionskoeffizienten nur knapp erreicht (Abb. 4.19 auf Seite 180). Ergänzende Überlegungen zum Messbereich von SFG- und PFG-NMR erbrachten das Ergebnis, dass unter idealen Bedingungen für gepulste Gradienten bei dieser Probe und dieser Temperatur ein größerer Messbereich zu erwarten wäre. In der Praxis begrenzen jedoch typischerweise apparative Schwierigkeiten – Stichwort Wirbelströme – diesen Messbereich. Dieser wird im Übrigen nicht nur durch den maximalen Gradienten, sondern vielmehr auch durch das jeweilige Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die Relaxationszeiten limitiert. Das führt dazu, dass bei kurzen transversalen Relaxationszeiten und innerhalb kleiner begrenzter Bereiche die Diffusion nur mittels SFG-NMR gemessen werden kann. Die PFG-NMR bietet dagegen in der Regel ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die Möglichkeit zu spektral aufgelösten Messungen. Abschließend darf noch einmal betont werden, dass die SFG-NMR nach vielen Jahrzehnten mehr oder weniger erfolgloser Versuche, die Selbstdiffusion in Zeolithen mit kleiner Kristallitgröße zu bestimmen, dieser Herausforderung erfolgreich zu begegnen vermag. Dass sie unter den Methoden zur Diffusionsmessung ein so stiefmütterliches Dasein fristet, ist unbegründet.

Im fünften Kapitel dieser Arbeit wird die lokale Wasserdynamik in Zeolithen untersucht. Dazu wurden in zwei Proben die Sodalithkäfige von NaY-Zeolithen durch den Einbau von NaBr gegen eindringende Wassermoleküle blockiert. Die Absicht war, das System dadurch zu vereinfachen. Ob dies angesichts des Umstands zutrifft, dass die Blockade der kleinen Käfige vermutlich unvollständig ist, sei dahingestellt. Im Hinblick auf einen Vergleich – auch mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen – wären weiterhin ergänzende Messungen an definiert befüllten NaY-Zeolithen mit unblockierten Käfigen wünschenswert.

Die untersuchten NaBrY-Zeolithe wurden je zur Hälfte mit H_2O und D_2O befüllt, und zwar mit 4 beziehungsweise 18 Molekülen je Superkäfig. Dadurch war es möglich, neben ^1H -Relaxationsmessungen auch Deuteronen-NMR-Messungen durchzuführen. Übereinstimmend erbrachten diese Messungen – hier insbesondere die Streckungsparameter der T_1 -Relaxationsmessungen und die Deuteronenspektren – den Befund, dass der Übergang von flüssigkeits- zu festkörperähnlichem Verhalten bei der stärker beladenen Probe bei etwa 190 K stattfindet, bei der geringer beladenen Probe hingegen erst bei etwa 170 K. Der Übergang erstreckt sich insbesondere bei der geringer beladenen Probe über einen breiten Temperaturbereich. Eine mögliche Interpretation geht dahin, dass die wenigen Wassermoleküle in der geringer beladenen Probe vereinzelt an bevorzugte Adsorptionsplätzen gebunden sind, wohingegen sich in der stärker beladenen Probe Cluster aus sich gegenseitig stabilisierenden Wassermolekülen um die Adsorptionsplätze ausbilden.

Für die Erklärung der lokalen Dynamik werden abschließend drei verschiedene Modelle diskutiert: Eines wurde von O'Hare et al. für das System von Wasser in NaA-Zeolithen vorgeschlagen [155]. Es sieht eine Kombination aus Tetraeder- und C_2 -Symmetriesprüngen vor, scheint jedoch im Hinblick auf die Form der Spektren im Übergangsbereich nicht sonderlich gut zu dem hier untersuchten System zu passen. Eine genauere Überprüfung steht diesbezüglich noch aus. Obwohl besonders die Auswertung der Relaxationsmessungen auf eine breite Korrelationszeitenverteilung hinweist, vermag auch ein einfaches Zweiphasenmodell für Bereiche mit flüssigkeits- und festkörperähnlichem Verhalten die gemessenen Spektren und Relaxationszeiten nicht hinreichend gut zu erklären. Spektral aufgelöst gemessene Relaxationskurven (Abb. 5.27 auf S. 284) sprechen gegen dieses Modell. Schließlich scheitert ein Modell mit verzerrten Tetraedersprüngen daran, dass es im Gegensatz zum Experiment zu einem vergleichsweise scharfen Übergang zwischen Pakespektrum und Lorentzlinie führt. Dass die messbare Dynamik im Übergangsbereich indes ganz überwiegend aus Tetraedersprüngen besteht, zeigen die Endzustände des Stimulierten Echos (Abb. 5.24 auf S. 275). Somit müsste ein noch zu konkretisierendes Modell für die Wasserdynamik in Zeolithen sowohl Tetraedersprünge als auch die breite Verteilung der Korrelationszeiten berücksichtigen.

6.2 English Summary

Zeolites are porous aluminosilicates, which may host guest molecules. Their voids are classified as cavities or cages; the latter of which can only be penetrated by small molecules up to the size of water. The cavities and cages are linked by windows or channels so that guest molecules can diffuse within the crystal structure. Adsorption and diffusion of guest molecules strongly depend on the cations which are included in the zeolite structure in different positions to assure charge equalization for aluminium instead of silicon atoms. The measurement of intracrystalline self diffusion in zeolites is considered as “a never ending challenge” (Jörg Kärger, [113]).

In 1756 the Swedish mineralogist Axel Frederic Cronstedt named and described zeolites (ζέων means boiling and λίθος stone) for the first time. Today 184 different zeolite structures are known. One third of these structures is found in nature, mostly of volcanic origin, whereas others are synthesized, often for industrial purposes. The present thesis studies zeolites with LTA and faujasite structures. Both are composed of small sodalite cages (also called β -cages) with a diameter of 6,6 Å and larger cavities, which are called α -cages (diameter 11,4 Å) in the case of LTA structure and supercages (diameter 11,8 Å) for the faujasite structure. The faujasite framework is characterized by particularly large windows between the voids. This is why it is the most widely open structure and can store the largest quantity of water molecules of all zeolite structures.

Synthetically produced zeolites with a faujasite structure are labeled according

to their Si/Al ratio: zeolite NaX contains sodium cations and has a Si/Al ratio of 1 to 1.5, the Si/Al ratio for zeolite NaY is higher than 1.5. Both types have been investigated in the present thesis. While zeolite NaX can be synthesized with crystallites up to a diameter of 100 μm , the silicon-rich form zeolite NaY cannot be produced in the same way. According to Berger et al. phase-pure zeolite NaY can only be synthesized with a crystal size of up to 5 μm [16]. That prevents the measurement of the intracrystalline self diffusion in zeolite NaY using pulsed field gradient NMR. Since the later Nobel Prize winner Arne Tiselius measured the water diffusion in zeolites for the first time in 1934, diffusion measurements using a variety of different methods led to very different results. These can be attributed to the fact that these methods yield results on either transport or self diffusion and measure these quantities on entirely different length scales. It is only for large enough crystallites and long relaxation times that the widely-used pulsed field gradient NMR is able to measure intracrystalline self diffusion.

Zeolites are used for diverse purposes in industry and everyday life. The versatile applications of zeolites are based on their properties to enable ion exchange, to adsorb guest molecules and to act as a catalyst. Zeolites are the main component of detergents: being ion exchanger, they soften water. Due to their ability to adsorb guest molecules zeolites can be used as desiccant. Because of the limited size of their cavities zeolites adsorb a selective size and form, hence they are molecular sieves. The sorption heat can be used in heat pumps and for heat storage. As catalysts synthetic zeolites are widely used in the oil industry to break up long-chained hydrocarbons. Especially zeolites NaY are in use for this purpose. That explains the high interest in the intracrystalline dynamics of this system.

The freezing point depression of water in small pores is empirically described by the Gibbs-Thomson equation. Whether this description is valid and appropriate for the very few water molecules in the micropores of zeolites is rather doubtful, even if boundary effects are taken into account. First NMR relaxation measurements to clarify the local water dynamics in zeolites were performed in the 1960s. To explain the experimental results Pfeifer et al. in Leipzig (former GDR) developed a model with several regions within the zeolite structure, where water molecules show different correlation times [169]. Since this time the local dynamics of water molecules has been investigated by neutron scattering, by the measurement of the differential heat of adsorption and by simulations. A synopsis of all these investigations cannot deliver a consistent picture of the water dynamics. Rather on the contrary, already the preferred positions of the cations and the water molecules within the zeolite framework are unclear. Recently O'Hare et al. studied the water dynamics in zeolite NaA using deuterium NMR [155]. To explain both the temperature dependent deuterium spectra and relaxation times they propose a model of two populations of water molecules with different correlation times: one population near the sodium cations where the molecules perform C_2 symmetry jumps and another one where the molecules perform tetrahedral jumps. The populations are constant in number,

while there is an exchange between them.

For this thesis besides ^1H relaxation measurements particularly static field gradient and deuterium NMR have been applied. In both cases a stimulated echo measures a phase correlation function. In the first case the accumulated phase depends on the magnetic field gradient, otherwise on the quadrupolar frequency. By choosing an appropriate evolution time τ in the static field gradient a generalized scattering vector $Q = \gamma g \tau$ and thereby a length scale on which a translational displacement can be detected are defined. Under the influence of quadrupolar interaction the evolution time determines the sensitivity to small angle reorientations. In static field gradient NMR a remaining correlation in a stimulated echo experiment can be due to restricted diffusion, whereas in deuterium NMR the so measured final states indicate the geometry of the elementary jump process.

In pulsed field gradient NMR diffusion is often measured by a variation of the maximum field gradient. This approach ignores that it modifies the length scale of the measurement during the on-going experiment. For the here presented measurements not only the gradient but also the evolution time and with it the generalized scattering vector stayed constant. That made it possible to measure the diffusivity at a different but fixed value of Q , which means on a well-defined length scale. The results of such measurements on a completely water-loaded zeolite NaA sample are shown in figure 4.5 on page 159: according to this figure the apparent diffusion coefficient D_{app} strongly increases at small Q , whereas at large Q a constant diffusion coefficient is measured. The increase of D_{app} at small Q appeared independently of the temperature for all samples under study. However, for samples with large crystallites the increase is shifted to smaller Q . In the range of the increasing D_{app} at small Q the magnetization decay curves are no longer monoexponential. This fact supports the interpretation that diffusion is restricted to the crystallite size. According to that the plateau value at large Q would stand for the intracrystalline diffusion. The so measured intracrystalline diffusion coefficients are in agreement with the results presented in literature, in so far as comparable values exist at all.

Random walk simulations have been developed to confirm the interpretation of the experimental findings. These simulations are meant to reproduce the diffusion of the water molecules within the restricted geometry of the crystallites. For random walkers reaching the borders of the crystallite different scenarios (reflection, adsorption, combination of both, leaving the crystallite and performing a “free flight” into another crystallite) were implemented and tested. The simulations yield propagators $P(x, t)$ at any time. By Fourier transform of the propagators followed by a reparametrization the quantity $P(Q, t)$ is obtained. This quantity can be compared to the measured magnetization decay curves, considering T_1 relaxation in the experiment. Diffusion coefficients can also be obtained from simulations. Apart from the scenario with completely reflecting boundaries all other scenarios yield an increase of the apparent diffusion coefficient at small Q . A more precise analysis shows that the probability for the random walkers to leave the crystallite or to be adsorbed at the boundaries

is about ten percent. While the simulations show slightly different results for both scenarios, the quality of the experimental data is not sufficient to differentiate between them.

In the end, the conducted simulations could confirm that intracrystalline diffusion can indeed be measured using static field gradient NMR providing sufficiently large Q . The increase of the apparent diffusion coefficient at small Q is actually due to a restricted diffusion. To align the simulations with the experimental findings one has to take into account polydispersity for the sample NaA and internal diffusion barriers for the sample NaX. The first assumption is in full agreement with the electron microscopy, the second one is in accordance with similar reports in literature. Nevertheless, at this point further Q -dependent measurements of different samples of a well-established crystallite size are desirable for the future.

To demonstrate the capability of static field gradient NMR (SFG-NMR) comparative measurements using pulsed field gradient (PFG-NMR) were performed. Although these measurements were taken on a sample with large crystallites, the plateau of the constant intracrystalline diffusion coefficient has only just been reached by PFG-NMR (fig. 4.19 on p. 180). Additional considerations of the measuring range of both SFG- and PFG-NMR provided the result that the working regime of pulsed gradients should be larger for this sample and temperature. However, in practice the measuring range of PFG-NMR is usually limited by technical difficulties, for example eddy currents. Basically, the measuring range is restricted not only by the maximum field gradient but also by the signal-to-noise ratio and the relaxation times. This last point means that for short transverse relaxation times the diffusion within a small space can only be measured by SFG-NMR. On the other hand PFG-NMR generally offers a better signal-to-noise ratio and the ability for spectrally resolved measurements. Finally it ought to be emphasized that after several years of more or less unsuccessful attempts to measure intracrystalline self diffusion within small zeolite crystals SFG-NMR has proved to be the most convenient method. The “never ending challenge” was successfully completed.

Chapter five deals with the local dynamics of the water molecules in zeolites. For the here presented experiments the small sodalite cages of zeolite NaY were blocked by the incorporation of NaBr against the invasion of water molecules. This procedure was used to simplify the system. In fact the uncertainty of the blocking and the lack of comparability turned out to be a disadvantage.

However, the so prepared samples with zeolite NaBrY were loaded with 4 respectively 18 water molecules per supercage. The water was partly (50 %) deuterated to allow not only ^1H relaxation and field gradient measurements but also the recording of ^2H relaxation, spectra and stimulated echo experiments.

Consistently these measurements (notably the stretching parameter from T_1 relaxation and the spectra) showed a transition from a liquid-like to a solid-like behavior at about 190 K for the sample with 18 molecules and at about 170 K for the sample with 4 molecules per supercage. This transition is not sharp, it rather

extends over a broad temperature range, especially in the sample with lower loading. A possible interpretation is that the few water molecules in this sample are more sporadically adsorbed at the preferred adsorption sites, whereas in the higher loaded sample the molecules form self-stabilizing clusters near the adsorption sites.

Finally, three different models to explain the local water dynamics in zeolites are discussed: one is the above-mentioned combination of tetrahedral and C_2 symmetry jumps, proposed by O'Hare et al. for water in zeolite NaA [155]. It was not tested for the system water in NaBrY studied here. However, regarding the simulated spectra in the transition range this model does not seem to fit the experimental result well. An analysis of the relaxation measurements points to a broad distribution of correlation times. Nevertheless, also a simple two-phase model for a liquid-like and a solid-like regime cannot explain the measured spectra well enough. In particular the spectrally resolved relaxation curves (fig. 5.27 on p. 284) do not support this model. A third model assumes distorted tetrahedral jumps. A simulation for this model satisfactorily reproduces the spectrum shape in the transition range. Yet it leads to a rather sharp transition between the Pake spectrum and a Lorentz line for only slightly longer correlation times. This is contradictory to the present experimental findings. While none of the discussed models is completely in accordance with the experimental result, the final states of the stimulated echos (fig. 5.24 on p. 275) clearly demonstrate that the local dynamics in the transition range predominantly consists of tetrahedral jumps. Hence a model for the water dynamics in zeolites to be substantiated in the future has to take into consideration the broad distribution of correlation times as well as tetrahedral jumps.

Tabellenverzeichnis

1.1	Mögliche Positionen der Kationen in Zeolithen mit Faujasitstruktur .	18
2.1	g-Faktor und gyromagnetisches Verhältnis für wichtige Isotope	52
3.1	PGS-Modell zur Erklärung der Protonenrelaxation in NaX-Zeolithen	111
3.2	Methoden der Diffusionsmessung	132
3.3	Literaturübersicht Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien .	145
4.1	Übersicht über die untersuchten Proben	148
4.2	Vergleich SFG- und PFG-NMR	188
4.3	Übersicht über die Skalierungsfaktoren für die Simulationen	220

Abbildungsverzeichnis

1.1	Struktur eines Sodalithkäfigs	8
1.2	Verwandte Zeolithstrukturen: Sodalith, LTA, Faujasit	9
1.3	Historische Faujasite	12
1.4	Positionen der Kationen in der Faujasitstruktur	15
2.1	Einstellmöglichkeiten eines Kernspins	49
2.2	Schema zur Bestimmung des Kernspins	50
2.3	Hahnecho	58
2.4	Stimuliertes Echo	62
2.5	<i>Saturation Recovery</i> und <i>Inversion Recovery</i> -Pulsfolgen	63
2.6	Ladungsverteilung Quadrupolkern	66
2.7	Zeeman-Aufspaltung	68
2.8	Energieniveaus für $i = 1$ unter Quadrupol- und Zeemanwechselwirkung	72
2.9	Zustandekommen des Pakespektrums	76
2.10	Mittlere quadratische Verschiebung	83
2.11	Propagator beim <i>Random Walk</i>	85
2.12	Der Streuvektor \vec{Q}	89
2.13	Propagator und Formfaktor für Diffusion in begrenzten Geometrien	97
3.1	Wasser in dehydriertem NaY	115
3.2	Adsorptionswärme pro Wassermolekül in NaY	118
3.3	Gravimetrische Aufnahme der Wasseradsorption in NaY	128
3.4	Transport-, Tracer- und Selbstdiffusion	130
4.1	Magnetfeldprofile der verwendeten Spektrometer	151
4.2	Eichmessung des Magnetfeldgradienten	155
4.3	T_1 -Messungen von Wasser in NaA bei 263 K	157
4.4	T_1 und β_{KWW} von Wasser in NaA über der inversen Temperatur	158
4.5	$D_{\text{app}}(Q)$ von Wasser in NaA	159
4.6	Zerfälle des Stimulierten Echos in NaA	161
4.7	$D_{\text{app}}(Q)$ von Wasser in NaX	163
4.8	Zerfälle des Stimulierten Echos in NaX	164
4.9	Zerfälle des Stimulierten Echos in NaBrY	165
4.10	$D_{\text{app}}(Q)$ von Wasser in NaBrY	166
4.11	$D_{\text{app}}(Q)$ für Wasser in NaBrY, beladungsabhängiger Vergleich	167

4.12	$D_{\text{app}}(T^{-1})$ von Wasser in NaA, Vergleich mit Literaturwerten	168
4.13	$D_{\text{app}}(T^{-1})$ von Wasser in NaA, NaX und NaBrY	170
4.14	$D_{\text{app}}(T^{-1})$ von Wasser in NaBrY	171
4.15	$D_{\text{app}}(T^{-1})$ von Wasser in NaX und NaBrY, Vergleich mit Literaturwerten	173
4.16	Modifizierte 13-Intervall-Pulsfolge	176
4.17	Magnetisierungszerfall von Wasser in NaX, PFG-NMR mit $\delta = 0,5 \mu\text{s}$	178
4.18	Magnetisierungszerfall von Wasser in NaX, PFG-NMR mit $\delta = 1,5 \text{ ms}$	179
4.19	$D_{\text{app}}(Q)$ von Wasser in NaX, PFG- und SFG-NMR im Vergleich	180
4.20	Arbeitsbereiche der Gradienten-NMR, Beispiel NaX	183
4.21	Arbeitsbereiche der Gradienten-NMR, Beispiel NaA	186
4.22	Erzeugung zufälliger Polarwinkel θ mit angepasster Gewichtung	194
4.23	Erzeugung gleichmäßig auf einer Kugel verteilter Punkte	194
4.24	Propagatoren und mittlere Verschiebungen aus 2D- und 3D-Simulationen	197
4.25	$D(Q)$ für zwei- und dreidimensionalen <i>Random Walk</i>	198
4.26	Trajektorien zweier <i>Random Walker</i>	200
4.27	Simulationsraum mit vielen Kristalliten	201
4.28	Simulierte Propagatoren $P(x, t)$ im Überblick für verschiedene Szenarien	202
4.29	Simulierte Propagatoren $P(x, t)$ für die Szenarien »Freier Flug« und Magnetisierungsverlust am Rand	203
4.30	Simulierte Propagatoren $P(x, t)$ für verschiedene Szenarien im Vergleich	205
4.31	Experimentell ermittelte Propagatoren $P(x, t)$ für NaBrY18 bei 245 K	206
4.32	Vergleich der Propagatoren aus Simulation und Experiment	208
4.33	$P(Q, t)$ für verschiedene Simulationen.	211
4.34	Vergleich experimenteller und simulierter Echozerfälle bei NaA ohne Berücksichtigung von T_1	212
4.35	Vergleich experimenteller und simulierter Echozerfälle bei NaA mit Berücksichtigung von T_1	213
4.36	Vergleich experimenteller und simulierter Echozerfälle bei NaBrY	214
4.37	Vergleich experimenteller und simulierter Echozerfälle bei NaX	215
4.38	Vergleich experimenteller und simulierter Echozerfälle bei NaY	216
4.39	Vergleich der simulierten Verläufe von $D(Q)$	218
4.40	Vergleich der simulierten Verläufe von $D(Q)$ für die Szenarien »Freier Flug«	219
4.41	Vergleich von $D(Q)$ aus Simulation und Experiment für die Probe NaA	221
4.42	Elektronenmikroskopieaufnahmen der Probe NaA	221
4.43	Vergleich von $D(Q)$ aus Simulation und Experiment für die Probe NaA unter der Berücksichtigung der Polydispersität	223
4.44	Vergleich von $D(Q)$ aus Simulation und Experiment für die Probe NaBrY18	224
4.45	Vergleich von $D(Q)$ aus Simulation und Experiment für die Probe NaX	225
4.46	Elektronenmikroskopieaufnahmen der Probe NaX	226

4.47	Vergleich von $D(Q)$ aus Simulation und Experiment für die Probe NaX unter der Annahme interner Barrieren	227
4.48	Vergleich von $D(Q)$ aus Simulation und Experiment für die Probe NaY	231
4.49	Elektronenmikroskopieaufnahmen der Probe NaY	231
4.50	Vergleich von $D(QR)$ aus Simulation und Experiment für die Proben NaA, NaBrY18 und NaX	233
5.1	$\langle T_1 \rangle(T)$ und $\beta_{\text{KWW}}(T)$ von Wasser in NaBrY4 und NaBrY18	237
5.2	Longitudinale ^1H -Relaxation von Wasser in NaBrY18	238
5.3	Longitudinale ^1H -Relaxation von Wasser in NaBrY4	239
5.4	Biexponentielles $T_1(T)$ von Wasser in NaBrY4	240
5.5	Relaxationsraten $T_1^{-1}(\omega)$ und spektralen Dichten $J(\omega)$ nach dem BPP-Modell	244
5.6	Relaxationsraten $T_1^{-1}(T^{-1}, \omega)$ sowie Relaxationzeiten $T_1(\tau_c)$ und $T_2(\tau_c)$ nach dem BPP-Modell	245
5.7	^1H -Relaxationsraten von Wasser in NaBrY18 über der inversen Temperatur	247
5.8	^1H -Relaxationsraten von Wasser in NaBrY4 über der inversen Temperatur.	247
5.9	Magnetisierung nach $t = 20 \mu\text{s}$ über der inversen Temperatur	252
5.10	^1H -Relaxationszeiten $T_2(T^{-1})$ von Wasser in NaBrY	253
5.11	^1H -Relaxationszeit T_2 von Wasser in NaBrY18 mit und ohne Feldgradient	255
5.12	Zur Erklärung von T_2 bei hohen Temperaturen	256
5.13	Longitudinale ^2H -Relaxation von Wasser in NaBrY	258
5.14	Deuteronen- $\langle T_1 \rangle(T)$ und $\beta_{\text{KWW}}(T)$ von Wasser in NaBrY	259
5.15	Temperaturabhängige Magnetisierung $M T / (M T)_{\text{max}}(T)$ für NaBrY	261
5.16	<i>Cole Davidson</i> -Verteilung	262
5.17	Deuteronenspektren von Wasser in NaBrY4	265
5.18	Deuteronenspektren von Wasser in NaBrY18	266
5.19	Korrelationszeitenverteilung als Erklärungsmodell für Spektren	269
5.20	Verzerrte Tetraeder als Erklärungsmodell für Spektren	270
5.21	Simulierte Deuteronenspektren für das Modell verzerrter Tetraedersprünge	271
5.22	Simulierte und gemessene Spektren (Modell verzerrte Tetraeder)	272
5.23	Cos-Cos-Korrelationsfunktionen von Wasser in NaBrY18 bei 169 K	274
5.24	Endzustände M_∞ beim Stimulierten Echo von Wasser in NaBrY18	275
5.25	Vier- und Fünfpulsfolge für Deuteronen	276
5.26	Temperaturabhängige Korrelationszeiten im System NaBrY	280
5.27	Spektral aufgelöste Magnetisierungsverläufe von Wasser in NaBrY18	284

Abkürzungsverzeichnis

Aufgeführt sind in der Regel nur solche Größen, die im Text mehrfach erscheinen und deshalb nicht unmittelbar im Zusammenhang erklärt werden. Es ließ sich nicht immer vermeiden, dass verschiedene Größen durch denselben Buchstaben bezeichnet werden.

α	Bewegungsabhängiger Exponent	E_A	Aktivierungsenergie
A	Fläche	EISF	Elastischer, inkohärenter Strukturfaktor
$A_0(\vec{Q})$	Elastischer, inkohärenter Strukturfaktor (EISF)	f	Frequenz
β_{CD}	Verteilungsparameter nach Cole-Davidson	$f_L = \frac{\omega_L}{2\pi}$	Larmorfrequenz geteilt durch 2π
β_{KWW}	Streckungsparameter der KWW-Funktion	$F(\vec{Q})$	Formfaktor
\vec{B}	Magnetische Flussdichte	\vec{F}	Kraft
c	Konzentration	γ	Gyromagnetisches Verhältnis
δ	Dauer der Gradientenpulse	g	Landé-Faktor
δ_Q	Anisotropieparameter	\vec{g}	Magnetischer Feldgradient
D	Diffusionskoeffizient	$G(\vec{r}, t)$	Van-Hove-Korrelationsfunktion
D_{app}	Scheinbarer Diffusionskoeffizient	h	Plancksches Wirkungsquantum
D_{inter}	Interkristalliner Diffusionskoef.	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	Plancksches Wirkungsquantum dividiert durch 2π
D_{intra}	Intrakristalliner Diffusionskoef.	H	Enthalpie
D_S	Selbstdiffusionskoeffizient	H_S	Schmelzenthalpie
D_T	Transportdiffusionskoeffizient	\hat{H}	Hamiltonoperator
\mathcal{D}	Diffusionskoeffiziententensor	HAS	Hauptachsensystem
Δ	Differenz	i	Imaginäre Einheit
Δ	Zeitintervall zwischen Gradientenpulsen	I	Strom
$\Delta = \nabla^2$	Laplace-Operator	\vec{I}	Kernspin
η	Viskosität	j	Drehimpulsquantenzahl
η	Asymmetrieparameter	\vec{j}_e	Elektrische Stromdichte
e	Elementarladung	\vec{j}_Q	Wärmestromdichte
e	Eulersche Zahl	\vec{j}_D	Teilchenstromdichte
\vec{E}	Elektrisches Feld	\vec{J}	(Gesamt-)Drehimpuls
E	Energie	$J(\omega)$	Spektrale Dichtefunktion
		k_B	Boltzmannkonstante

Abkürzungsverzeichnis

K_{GT}	Gibbs-Thomson-Konstante	$\hat{\rho}$	Dichteoperator
λ	Wärmeleitfähigkeit	r	Radius
l	Bahndrehimpulsquantenzahl	$R = k_b N_A$	Allgemeine Gaskonstante
l	Länge, Sprunglänge	σ	elektrische Leitfähigkeit
\vec{L}	Bahndrehimpuls	σ	Oberflächenspannung
μ_0	Magnetische Feldkonstante	σ_{inc}	Wirkungsquerschnitt für inkohärente Neutronenstreuung
$\vec{\mu}$	Magnetisches Moment	σ_{coh}	Wirkungsquerschnitt für kohärente Neutronenstreuung
$\vec{\mu}_B$	Bohrsches Magneton	σ_{abs}	Wirkungsquerschnitt für die Absorption von Neutronen
$\vec{\mu}_N$	Kernmagneton	s	Spinquantenzahl
m	Masse	$S(\vec{Q}, \omega)$	Dynamischer Strukturfaktor
m_e	Elektronenmasse	$S(\vec{Q}, t)$	Intermediäre Streufunktion
m	Magnetische Quantenzahl	\vec{S}	Spin
\vec{M}	Magnetisierung	τ	Evolutionszeit, Sprungdauer
∇	Nabla-Operator	τ_c	Korrelationszeit
n	Teilchenzahl, allgemein Anzahl	t	Zeit
N	Molmenge	t_m	Mischzeit
N_A	Avogadrokonstante	T	Temperatur
ω	Winkelgeschwindigkeit	T_1	Longitudinale Relaxationszeit
ω_L	Larmorfrequenz	T_2	Transversale Relaxationszeit
ω_Q	Quadrupolfrequenz	\vec{T}	Drehmoment
π	Kreiszahl	θ	Polarwinkel bei Kugelkoordinaten
p	Druck	u_i	gleichverteilte Zufallszahlen
p	Wahrscheinlichkeit	v	Geschwindigkeit
$p(\vec{r})$	Wahrscheinlichkeitsdichte	V	Volumen
\vec{p}	Impuls	\mathcal{V}	Elektrischer Feldgradiententensor
$P(\vec{r}, t)$	Propagator	ξ	Verzerrung im Tetraedersprungmodell
φ	Azimutwinkel	x	Erste kartesische Koordinate
φ	Elektrisches Potential	y	Zweite kartesische Koordinate
$\varphi(t)$	Phasenwinkel	z	Dritte kartesische Koordinate
$ \psi\rangle$	Wellenfunktion	Z	Zustandssumme
q	Elektrischer Feldgradient		
Q	Elektrisches Quadrupolmoment		
Q_d	Differentielle Adsorptionswärme		
\vec{Q}	Generalisierter Streuvektor		
$\text{QCC} = \frac{4}{3} \delta_Q$	Quadrupolkopplungskonstante		
ρ	Dichte		

Literaturverzeichnis

- [1] ANATOLE ABRAGAM: *The principles of nuclear magnetism*. Oxford 2007. (¹1961.)
- [2] ANUJI ABRAHAM: *Structure of Zeolites and their Acid Sites: A Multinuclear NMR Investigation*. Zürich, ETH, Diss., 2006.
- [3] ZIAD ADEM, FLAVIEN GUENNEAU, MARIE-ANNE SPRINGUEL-HUET, ANTOINE GÉDÉON: *Evidence for Subdomains in Large Crystals of NaX Zeolite*. *Diffusion Fundamentals* **2**, 80 (2005).
- [4] ZIAD ADEM, FLAVIEN GUENNEAU, MARIE-ANNE SPRINGUEL-HUET, ANTOINE GÉDÉON: *PFG NMR investigation of hydrocarbon diffusion in large NaX zeolite crystals: Effect of internal field gradients on diffusion data*. *Microporous and Mesoporous Materials* **114**, 337–342 (2008).
- [5] DUNCAN AKPORIAYE, EDDY WALTHER HANSEN, RALF SCHMIDT, MICHAEL STÖCKER: *Water-Saturated Mesoporous MCM-41 Systems Characterized by ¹H NMR*. *Journal of Physical Chemistry* **98**, 1926–1928 (1994).
- [6] GIOVANNI BATTISTA AMICI *Osservazioni microscopiche sopra varie piante*. *Memorie di Matematica e di Fisica della Società Italiana delle Scienze residente in Modena* **19**, 234–286 (1823).
- [7] RICHARD M. BARRER: *Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties*. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, 127–132.
- [8] RICHARD M. BARRER: *Syntheses and reactions of mordenite*. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, 2158–2163.
- [9] RICHARD M. BARRER: *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. London 1978.
- [10] NILS-KARSTEN BÄR, S. ERNST, JÖRG KÄRGER, H. B. SCHWARZ, JENS WEITKAMP: *Influence of intracrystalline confinement on pulsed field gradient NMR diffusion studies with zeolite crystallites of finite size*. *Microporous Materials* **6**, 355–361 (1996).
- [11] CHRISTIAN BAERLOCHER, LYNNE B. MCCUSKER, DAVID H. OLSON: *Atlas of Zeolite Framework Types*. Amsterdam ⁶2007.

- [12] CHRISTIAN BAERLOCHER, LYNNE B. MCCUSKER: *Database of Zeolite Structures* <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [13] OLIVER BALDUS: *NMR-Untersuchungen von m-Tricresylphosphat und seinen Mischungen mit Polystyrol*. Bayreuth, Universität, Diss., 2005.
- [14] WOLF D. BASLER: *NMR-Untersuchungen zur Austauschkinetik von Wasser in und zwischen den großen und kleinen Hohlräumen des Zeolithen NaY*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie **82**, 1051-1054 (1978).
- [15] D. BECKERT, HARRY PFEIFER: *Zur Theorie der kernmagnetischen Relaxation in Zweiphasensystemen*. Annalen der Physik **16**, 262-268 (1965).
- [16] CHRISTINE BERGER, ROGER GLÄSER, RAINER A. RAKOCZY, JENS WEITKAMP: *The synthesis of large crystals of zeolite Y re-visited*. Microporous and Mesoporous Materials **83**, 333-344 (2005).
- [17] CHRISTINE BERGER: *Synthese und katalytische Charakterisierung von Zeolith Y mit unterschiedlicher Kristallgröße*. Stuttgart, Universität, Diss., 2006.
- [18] ILIR A. BETA, BERND HUNGER, WINFRIED BÖHLMANN, HERVÉ JOBIC: *Dissociative adsorption of water in CaNaA zeolites studied by TG, DRIFTS and ^1H and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy*. Microporous and Mesoporous Materials **79**, 69-78 (2005).
- [19] VOLKER BLOBEL, ERICH LOHRMANN: *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. Stuttgart, Leipzig 1998.
- [20] FELIX BLOCH, WILLIAM WEBSTER HANSEN, MARTIN PACKARD : *Nuclear Induction*. Physical Review **69**, 127 (1946).
- [21] NICOLAAS BLOEMBERGEN, EDWARD MILLS PURCELL, ROBERT V. POUND: *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*. Physical Review **73**, 679-715 (1948).
- [22] NICOLAAS BLOEMBERGEN: *On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice*. Physica **15**, 386-426 (1949).
- [23] BRUNO BODDENBERG, GAIRAT U. RAKHMATKARIEV, STEFAN HUFNAGEL, Z. SALIMOV: *A calorimetric and statistical mechanics study of water adsorption in zeolite NaY*. Physical Chemistry Chemical Physics **4**, 4172-4180 (2002).
- [24] BRUNO BODDENBERG, GAIRAT U. RAKHMATKARIEV, ANETA WOZNIK, STEFAN HUFNAGEL: *A calorimetric and statistical mechanics study of ammonia adsorption in zeolite NaY*. Physical Chemistry Chemical Physics **6**, 2494-2501 (2004).

- [25] VINCENT BOURDIN, ANDREAS GERMANUS, PHILIPPE GRENIER, JÖRG KÄRGER: *Application of the Thermal Frequency Response Method and of Pulsed Field Gradient NMR to Study Water Diffusion in Zeolite NaX*. Adsorption **2**, 205-216 (1996).
- [26] ROBERT BROWN: *A Brief Account of Microscopical Observations Made in the Months of June, July and August, 1827, on the Particles Contained in the Pollen of Plants; and on the General Existence of Active Molecules in Organic and Inorganic Bodies*. Philosophical Magazine **4**, 161-173 (1928).
- [27] SÉVERINE BUTTEFEY, ANNE BOUTIN, CAROLINE MELLOTT-DRAZNIKS, ALAIN H. FUCHS: *A Simple Model for Predicting the Na⁺ Distribution in Anhydrous NaY and NaX Zeolites*. Journal of Physical Chemistry B **105**, 9569-9575 (2001).
- [28] PAUL T. CALLAGHAN: *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Oxford 1995.
- [29] DANIEL CANET: *NMR-Konzepte und Methoden*. Berlin, Heidelberg 1994. (Franz.: *La RMN: concepts et méthodes*. Paris ¹1991.)
- [30] INYONG CHANG, FRANZ FUJARA, BURKHARD GEIL, GERALD HINZE, HANS SILLESCU, ALBERT TÖLLE: *New perspectives of NMR in ultrahigh static magnetic field gradients*. Journal of Non-Crystalline Solids **172-174**, Part 2, 674-681 (1994).
- [31] S. D. CHEMERISOV, A. D. TRIFUNAC: *Probing nanoconfined water in zeolite cages: H atom dynamics and spectroscopy*. Chemical Physics Letters **347**, 65-72 (2001).
- [32] JEAN-PIERRE COHEN-ADDAD, J. P. FARGES: *Étude par la R. M. N., au-dessus de +20°C, des mouvements des molécules d'eau adsorbées par les zéolites synthétiques 4A et 13X*. Journal de Physique **27**, 739-747 (1966).
- [33] DOUGLAS S. COOMBS ET. AL.: *Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*. The Canadian Mineralogist **35**, 1571-1606 (1997).
- [34] R. M. COTTS, M. J. R. HOCH, T. SUN, J. T. MARKERT: *Pulsed Field Gradient Stimulated Echo Methods for Improved NMR Diffusion Measurements in Heterogeneous Systems*. Journal of Magnetic Resonance **83**, 252-266 (1989).
- [35] AXEL FREDRIK CRONSTEDT: *Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas zeolites*. Kongl. Svenska Vetenskaps-Academiens Handlingar **17**, 120-123 (1756).

- [36] V. CRUPI, D. MAJOLINO, V. VENUTI: *Diffusional and vibrational dynamics of water in NaA zeolites by neutron and Fourier transform infrared spectroscopy*. Journal of Physics: Condensed Matter **16**, S5297-S5316 (2004).
- [37] DONALD W. DAVIDSON, ROBERT H. COLE: *Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol*. Journal of Chemical Physics **19**, 1484-1490 (1951).
- [38] AUGUSTIN ALEXIS DAMOUR: *Description de la faujasite, nouvelle espèce minérale*. Annales des Mines **1842**, Quatrième Série, Tome I^{er}, 395-399.
- [39] DETLEF DEININGER, HARRY PFEIFER, FRANK PRZYBOROWSKI, WOLFGANG SCHIRMER, HELMUT STACH: *Kernspinresonanzmessungen an Zeolithen. II. Untersuchung der magnetischen Protonenresonanz von Wasser, das an NaX-, NaA-, CaA- und MgA-Zeolithen adsorbiert ist*. Zeitschrift für Physikalische Chemie – Leipzig **245**, 68-80 (1970).
- [40] PIERFRANCO DEMONTIS, GIUSEPPE BALDOVINO SUFFRITTI, ALBERTO ALBERTI, SIMONA QUARTIERI, ETTORE S. FOIS, ALDO GAMBA: *Molecular-Dynamics Studies on Zeolites. 1. Water in Natrolite*. Gazzetta Chimica Italiana **116**, 459-466 (1986).
- [41] PIERFRANCO DEMONTIS, GIUSEPPE BALDOVINO SUFFRITTI, SIMONA QUARTIERI, ETTORE S. FOIS, ALDO GAMBA: *Molecular dynamics studies on zeolites. 3. Dehydrated zeolite A*. Journal of Physical Chemistry **92**, 867-871 (1988).
- [42] PIERFRANCO DEMONTIS, HERVÉ JOBIC, MIGUEL A. GONZALEZ, GIUSEPPE BALDOVINO SUFFRITTI: *Diffusion of Water in Zeolites NaX and NaY Studied by Quasi-Elastic Neutron Scattering and Computer Simulation*. Journal of Physical Chemistry C **113**, 12373–12379 (2009).
- [43] PIERFRANCO DEMONTIS, J. GULÍN-GONZÁLES, M. MASIA, GIUSEPPE BALDOVINO SUFFRITTI: *The behaviour of water confined in zeolites: molecular dynamics simulations versus experiment*. Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 284106 (2010).
- [44] JOHN DORE: *Structural studies of water in confined geometry by neutron diffraction*. Chemical Physics **258**, 327-347 (2000).
- [45] MELINDA J. DUER (ED.): *Solid-State NMR Spectroscopy. Principles and applications*. Oxford u.a. 2002.
- [46] ROLF EGGENBERGER, STEFAN GERBER, HANSPETER HUBER, DEBRA SEARLES, MARC WELKER: *Ab initio calculation of the deuterium quadrupole coupling in liquid water*. Journal of Chemical Physics **97**, 5898-5904 (1992).

- [47] ALBERT EINSTEIN: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik **17**, 549-560 (1905).
- [48] ALBERT EINSTEIN: *Zur Theorie der Brownschen Bewegung*. Annalen der Physik **19**, 371-381 (1906).
- [49] ALBERT EINSTEIN: *Marian v. Smoluchowski*. Naturwissenschaften **5**, 737-738.
- [50] DAVID A. FAUX: *Molecular Dynamics Studies of Hydrated Zeolite 4A*. Journal of Physical Chemistry B **103**, 7803-7808 (1999).
- [51] ARMIN FELDHOFF, JÜRGEN CARO, HERVÉ JOBIC, JACQUES OLLIVIER, CORDULA B. KRAUSE, PETRIK GALVOSAS, JÖRG KÄRGER: *Intracrystalline Transport Resistances in Nanoporous Zeolite X*. ChemPhysChem **10** 2429-2433 (2009).
- [52] M. FEUERSTEIN, M. HUNGER, G. ENGELHARDT, J. P. AMOUREUX *Characterisation of sodium cations in dehydrated zeolite NaX by ^{23}Na NMR spectroscopy*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance **7**, 95-103 (1996).
- [53] ADOLF FICK: *Über Diffusion*. Annalen der Physik und Chemie **94**, 59-86 (1855).
- [54] ADOLF FICK: *Medizinische Physik*. Supplementband zu Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik. Für Mediziner. Braunschweig 1856.
- [55] ADOLF FICK: *Betrachtungen über die Gymnasialbildung*. Pädagogisches Archiv **18**, 449-466 (1876).
- [56] ADOLF FICK: *Ueber die Vorbildung des Arztes*. Pädagogisches Archiv **20**, 640-652 (1878).
- [57] ELS FIEREMANS, YVES DE DEENE, STEVEN DELPUTTE, MAHIR S. ÖZDEMİR, YVES D'ASSELER, JELLE VLASSENBOECK, KAREL DEBLAERE, ERIC ACHTEN, IGNACE LEMAHIEU: *Simulation and experimental verification of the diffusion in an anisotropic fiber phantom*. Journal of Magnetic Resonance **190**, 189-199 (2008).
- [58] D. MARION FISCHER, PETER DUWE, SYLVIO INDRIS, PAUL HEITJANS: *Tracer diffusion measurements in solid lithium: a test case for the comparison between NMR in static and pulsed magnetic field gradients after upgrading a standard solid state NMR spectrometer*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance **26**, 74-83 (2004).

- [59] GERALD FLEISCHER, FRANZ FUJARA: *NMR as a Generalized Incoherent Scattering Experiment*. – In: B. BLUMICH, E. FLUCK, P. DIEHL, R. KOSFELD, J. SEELIG (EDS.): *NMR – Basic Principles and Progress. Solid State NMR: 1. Methods* **30**, 159-207, Berlin, Heidelberg 1994.
- [60] ALBRECHT FÖLSING: *Albert Einstein. Eine Biographie*. Frankfurt 1995.
- [61] CHR. FÖRSTE; ANDREAS GERMANUS; JÖRG KÄRGER; G. MÖBIUS; M. BÜLOW; SERGEY PETROVICH ŽDANOV; N. N. FEOKTISTOVA: *Einsatz von deuterierten Molekülen zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten bei der Zweikomponentenadsorption in Zeolithen unter Anwendung der NMR-Meßtechnik*. *Isotopenpraxis* **25**, 48-52 (1989).
- [62] S. FREY, JÖRG KÄRGER, HARRY PFEIFER, P. WALTHER: *NMR self-diffusion measurements in regions confined by “absorbing” walls*. *Journal of Magnetic Resonance* **79**, 336-342 (1988).
- [63] HARTMUT FUESS, ELLI STUCKENSCHMIDT, B.P. SCHWEISS: *Inelastic Neutron-Scattering Studies of Water in Natural Zeolites*. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* **90**, 417-421 (1986).
- [64] EIICHI FUKUSHIMA, STEPHEN B. W. ROEDER: *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*. Reading, Mass. 1999. (¹1981.)
- [65] ANDRZEJ FULIŃSKI *On Marian Smoluchowski’s life and contribution to physics* *Acta Physica Polonica B* **29** 1523-1537 (1998).
- [66] COLIN A. FYFE, JOHN M. THOMAS, JACEK KLINOWSKI, GIAN C. GOBBI: *MAS-NMR-Spektroskopie und die Struktur der Zeolithe*. *Angewandte Chemie* **95**, 257 - 273 (1982).
- [67] ACHIM GÄDKE, MARKUS ROSENSTIHL, CHRISTOPHER SCHMITT, HOLGER STORK, NIKOLAUS NESTLE: *DAMARIS – A flexible and open software platform for NMR spectrometer control*. *Diffusion Fundamentals* **5**, 6.1-6.9 (2007).
- [68] ACHIM GÄDKE: *Diffusionseffekte in volumenselektiver NMR auf kleinen Längenskalen*. Darmstadt, Technische Universität, Dissertation, 2009.
- [69] PETRIK GALVOSAS: *PFG NMR-Diffusionsuntersuchungen mit ultra-hohen gepulsten magnetischen Feldgradienten mikroporösen Materialien*. Leipzig, Universität, Dissertation, 2003.
- [70] OLIVER GEIER, RANDALL Q. SNURR, FRANK STALLMACH, JÖRG KÄRGER: *Boundary effects of molecular diffusion in nanoporous materials: A pulsed field gradient nuclear magnetic resonance study*. *Journal of Chemical Physics* **120**, 367-373 (2004).

- [71] BURKHARD GEIL: *Measurement of Translational Molecular Diffusion Using Ultrahigh Magnetic Field Gradient NMR*. Concepts in Magnetic Resonance **10**, 299-321 (1998).
- [72] BURKHARD GEIL, OLAF ISFORT, BRUNO BODDENBERG, D. E. FAVRE, BRADLEY F. CHMELKA, FRANZ FUJARA: *Reorientational and translational dynamics of benzene in zeolite NaY as studied by one- and two-dimensional exchange spectroscopy and static-field-gradient nuclear magnetic resonance*. Journal of Chemical Physics **116**, 2184-2193 (2002).
- [73] BURKHARD GEIL, THOMAS MARTIN KIRSCHGEN, FRANZ FUJARA: *Mechanism of proton transport in hexagonal ice*. Physical Review B **72**, 014304 (2005).
- [74] THEO GEISEL: *Dem Geld auf der Spur. Lévy Walks, Lévy Flights und ihre Verwendung in neuen epidemiologischen Modellen*. Physik Journal **8**, Nr.8/9, 51-56 (2009).
- [75] ANDREAS GERMANUS: *Die intrakristalline Selbstdiffusion von Molekülen in X-Zeolithen unter dem Einfluss spezifischer Wechselwirkungen*. Leipzig, Universität, Dissertation, 1986.
- [76] SERGEI V. GORYAINOV, IGOR A. BELITSKY: *Raman spectroscopy of water tracer diffusion in zeolite single crystals*. Physics and Chemistry of Minerals **22**, 443-452 (1995).
- [77] GLAUCO GOTTARDI, ERMANNO GALLI: *Natural Zeolites*. Berlin, Heidelberg 1985.
- [78] THOMAS GRAHAM: *A short Account of Experimental Researches on the Diffusion of Gases through each other, and their Separation by mechanical means*. The Quarterly Journal of Science, Literature and Art. July to Dezember, 1829. London 1830. S. 74-83.
- [79] THOMAS GRAHAM: *The Bakerian Lecture: On the Diffusion of Liquids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **140**, 1-46 (1850).
- [80] ALEKSANDER GUTSZE, DETLEF DEININGER, HARRY PFEIFER, GERHARD FINGER, WOLFGANG SCHIRMER, HELMUT STACH: *Kernspinresonanzmessungen an Zeolithen. III. Untersuchung der kernmagnetischen Relaxation von Wasserprotonen in NaX-Zeolithen hoher Reinheit*. Zeitschrift für Physikalische Chemie – Leipzig **249**, 383-395 (1972).
- [81] ALEKSANDER GUTSZE, WŁODZIMIERZ MASIERAK, BURKHARD GEIL, DANUTA KRUK, HANNES PAHLKE, FRANZ FUJARA: *On the problem of field-gradient*

- NMR measurements of intracrystalline diffusion in small crystallites – Water in NaA zeolites as an example.* Solid State Nuclear Magnetic Resonance **28**, 244-249 (2005).
- [82] HÅKAN HAGSLÄTT, BENGT JÖNSSON, MAGNUS NYDÉN, OLLE SÖDERMAN. *Predictions of pulsed field gradient NMR echo-decays for molecules diffusing in various restrictive geometries. Simulations of diffusion propagators based on a finite element method.* Journal of Magnetic Resonance **161**, 138-147 (2003).
- [83] ERWIN LOUIS HAHN: *Spin Echoes.* Physical Review **80**, 580-594 (1950).
- [84] EDDY WALTHER HANSEN, RALF SCHMIDT, MICHAEL STÖCKER: *Low-Temperature Phase Transition of Water Confined in Mesopores Probed by NMR. Influence on Pore Size Distribution.* Journal of Physical Chemistry **100**, 2195-2200 (1996).
- [85] ANDREAS HAUER, EBERHARD LÄVEMANN: *Möglichkeiten offener Sorptionspeicher zum Heizen, Klimatisieren und Entfeuchten.* – In: CHRISTEL RUSS (HG.): *Statusseminar Thermische Energiespeicherung – mehr Energieeffizienz zum Heizen und Kühlen, Freiburg, 2.-3. 11. 2006.* Tagungsband, Jülich 2006. S. 249-257.
- [86] PAUL HEITJANS, JÖRG KÄRGER (EDS.): *Diffusion in Condensed Matter. Methods, Materials, Models.* Berlin, Heidelberg 2005.
- [87] PAUL HEITJANS, ANDREAS SCHIRMER, SYLVIO INDRIS: *NMR and β -NMR Studies of Diffusion in Interface-Dominated and Disordered Solids.* – In: [86], S. 367-416.
- [88] GERALD HINZE, HANS SILLESCU: *^2H nuclear magnetic resonance study of supercooled toluene: Slow and fast processes above and below the glass transition.* Journal of Chemical Physics **104**, 314-319 (1996).
- [89] GERALD HINZE, GREGOR DIEZEMANN, HANS SILLESCU: *Deuteron spin diffusion and spin lattice relaxation in amorphous solids.* Journal of Chemical Physics **104**, 430-433 (1996).
- [90] ROBERT HOFSTADTER: *Felix Bloch.* Physics Today **37**(3), 115-116 (1984).
- [91] MANFRED HOLZ, HERMANN WEINGÄRTNER: *Calibration in accurate spin-echo self-diffusion measurements using ^1H and less-common nuclei.* Journal of Magnetic Resonance **92**, 115-125 (1991).
- [92] MANFRED HOLZ, STEFAN R. HEIL, ANTONIO SACCO: *Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements.* Physical Chemistry Chemical Physics **2**, 4740-4742 (2000).

- [93] HERMANN HUNGER: *Smoluchowski and Vienna*. – In: M. KOKOWSKI: *The Global and the Local: The History of Science and the Cultural Integration of Europe*. Proceedings of the 2nd ICESHS (Cracow, Poland, September 6–9, 2006). S. 412-415.
- [94] JENS HUNGER, ILIR A. BETA, HEINZ BÖHLIG, CHRIS LING, HERVÉ JOBIC, BERND HUNGER: *Adsorption Structures of Water in NaX Studied by DRIFT Spectroscopy and Neutron Powder Diffraction*. Journal of Physical Chemistry B **110**, 342-353 (2006).
- [95] JOHANN INGEN-HOUSZ: *Bemerkungen über den Gebrauch des Vergrößerungsglases*. – In: Ders.: *Vermischte Schriften physisch-medicinischen Inhalts*. Band 2. 1784. S. 123-126.
- [96] INTERNATIONAL COUNCIL FOR SCIENCE: COMMITTEE ON DATA FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY: *Internationally recommended values of the Fundamental Physical Constants*. (2006).
<http://www.codata.org/resources/databases/index.html>
- [97] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY: *Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts (IUPAC Recommendations 2001)*. Pure and Applied Chemistry **73**, No. 2, 381–394 (2001).
<http://media.iupac.org/publications/pac/2001/pdf/7302x0381.pdf>
- [98] OLAF ISFORT: *Die Dynamik von Benzol im Zeolith NaY, untersucht mit ein- und mehrdimensionalen Methoden der magnetischen Kernresonanz*. Aachen 1999. Zugl. Dortmund, Universität, Dissertation, 1999.
- [99] KAORI ITO, CORNELIUS T. MOYNIHAN, CHARLES AUSTEN ANGELL: *Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water*. Nature **398**, 492-495 (1999).
- [100] HERVÉ JOBIC: *Molecular motions in zeolites*. Spectrochimica Acta **48 A**, 293-312 (1992).
- [101] JÖRG KÄRGER: *Zur Bestimmung der Diffusion in einem Zweibereichsystem mit Hilfe von gepulsten Feldgradienten*. Annalen der Physik **24**, 1-4 (1969).
- [102] JÖRG KÄRGER: *Diffusionsuntersuchungen von Wasser an 13X- sowie 4A- und 5A-Zeolithen mit Hilfe der Methode der gepulsten Feldgradienten*. Zeitschrift für Physikalische Chemie – Leipzig **248**, 27-41 (1971).
- [103] JÖRG KÄRGER, HARRY PFEIFER, E. RIEDEL, H. WINKLER: *Self-diffusion Measurements of Water Adsorbed in NaY Zeolites by Means of NMR Pulsed*

- Field Gradient Techniques* Journal of Colloid and Interface Science **44**, 187-188 (1973).
- [104] JÖRG KÄRGER, JÜRGEN CARO: *Interpretation and Correlation of Zeolitic Diffusivities Obtained from Nuclear Magnetic Resonance and Sorption Experiments*. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I. **73**, 1363-1376 (1977).
- [105] JÖRG KÄRGER: *A Study of Fast Tracer Desorption in Molecular Sieve Crystals*. American Institute of Chemical Engineers Journal **28**, 417-423 (1982).
- [106] JÖRG KÄRGER, WILFRIED HEINK: *The Propagator Representation of Molecular Transport in Microporous Crystallites*. Journal of Magnetic Resonance **51**, 1-7 (1983).
- [107] JÖRG KÄRGER, HARRY PFEIFER, M. ROSEMAN, N. N. FEOKISTOVA, SERGEY PETROVICH ŽDANOV: *Intracrystalline self-diffusion of water and short-chain-length paraffins in A-type zeolites*. Zeolites **9**, 247-249 (1989).
- [108] JÖRG KÄRGER, HERBERT SPINDLER: *Tracing Indications of Anomalous Diffusion in Adsorbent-Adsorbate Systems by PFG NMR Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society **113**, 7571-7574 (1991).
- [109] JÖRG KÄRGER, DOUGLAS M. RUTHVEN: *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. New York 1992.
- [110] JÖRG KÄRGER, NILS-KARSTEN BÄR, WILFRIED HEINK, HARRY PFEIFER, GÜNTER SEIFFERT: *On the Use of Pulsed-Field Gradients in a High-Field Spectrometer to Study Restricted Diffusion in Zeolites*. Zeitschrift für Naturforschung **50 A**, 186-190 (1995).
- [111] JÖRG KÄRGER, PAUL HEITJANS, REINHOLD HABERLANDT(EDS.): *Diffusion in condensed matter* Braunschweig 1998.
- [112] JÖRG KÄRGER, DOUGLAS M. RUTHVEN: *Diffusion and Adsorption in Porous Solids*. – In: FERDI SCHÜTH, KENNETH S. W. SING, JENS WEITKAMP (EDS.): *Handbook of Porous Solids*. Weinheim 2002, S. 2089-2173.
- [113] JÖRG KÄRGER: *Measurement of Diffusion in Zeolites – A Never Ending Challenge?* Adsorption **9**, 29-35 (2003).
- [114] JÖRG KÄRGER, SERGEY VASENKOV, SCOTT M. AUERBACH: *Diffusion in Zeolites*. – In: SCOTT M. AUERBACH, KATHLEEN A. CARRADO, PRABIR K. DUTTA (EDS.): *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York 2003, S. 341-423.

- [115] JÖRG KÄRGER: *Diffusion under confinement*. Berlin 2003.
- [116] JÖRG KÄRGER, SERGEY VASENKOV: *Probing Host Structures by Monitoring Guest Distributions*. – In: [127], S. 255-279.
- [117] JÖRG KÄRGER, FRANK STALLMACH: *PFG NMR Studies of Anomalous Diffusion*. – In: PAUL HEITJANS, JÖRG KÄRGER (EDS.): *Diffusion in Condensed Matter. Methods, Materials, Models*. Berlin, Heidelberg 2005, S. 417-460.
- [118] JÖRG KÄRGER: *Promenading through Leipzig and some Basics of Diffusion. Ein Spaziergang durch Leipzig und die Grundlagen der Diffusion*. – In: JÖRG KÄRGER (ED.): *Leipzig, Einstein, Diffusion*. Leipzig 2007, S. 1-26.
- [119] JÖRG KÄRGER: *Diffusion Measurements by NMR Techniques*. – In: HELLMUT G. KARGE, JENS WEITKAMP, STEFANO BRANDANI (EDS.): *Adsorption and Diffusion*. Berlin, Heidelberg 2008, S. 85-133.
- [120] WILLIAM A. KAMITAKAHARA, NOBORU WADA: *Neutron spectroscopy of water dynamics in NaX and NaA zeolites*. Physical Review E **77**, 41503 (2008).
- [121] GEORGE T. KERR: *Zeolite ZK-5: A New Molecular Sieve*. Science **140**, 1412 (1963).
- [122] RAINER KIMMICH: *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*. Berlin, Heidelberg 1997.
- [123] THOMAS MARTIN KIRSCHGEN: *²H-NMR-Untersuchungen zur Dynamik im Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat*. Aachen 2001. Zugl. RWTH Aachen, Dissertation, 2000.
- [124] C. E. A. KIRSCHHOCK, B. HUNGER, J. MARTENS, AND P. A. JACOBS: *Localization of Residual Water in Alkali-Metal Cation-Exchanged X and Y Type Zeolites*. Journal of Physical Chemistry B **104**, 439-448 (2000).
- [125] CHARLES KITTEL: *Einführung in die Festkörperphysik*. München u.a. ³1973.
- [126] RAJAMANI KRISHNA: *Describing the Diffusion of Guest Molecules Inside Porous Structures*. Journal of Physical Chemistry C **113**, 19756–19781 (2009).
- [127] FRANCO LAERI, FERDI SCHÜTH, ULRICH SIMON, MICHAEL WARK: *Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals*. Weinheim 2003.
- [128] ZDZISŁAW T. LALOWICZ, G. STOCH, ARTUR BIRCZYNSKI, MATTI PUNKKINEN, M. KRZYSTYNIK, KINGA GORA-MAREK, JERZY DATKA: *Dynamics of hydroxyl deuterons and bonded water molecules in NaDY(0.8) zeolite as studied by means of deuteron NMR spectroscopy and relaxation*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance **37**, 91-100 (2010).

- [129] DON C. LAMB, CHRISTOPH BRÄUCHLE: *Dem Molekül auf der Spur*. Physik Journal **6**, Heft 12, 39-45 (2007).
- [130] PAUL Langevin: *Sur la théorie du mouvement brownien*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences **146**, 530-33 (1908).
- [131] PETER K. MAIER-LAXHUBER: *Sorptionswärmepumpen und Sorptionsspeicher mit dem Stoffpaar Zeolith-H₂O*. München, TU, Dissertation, 1983.
- [132] HANS LECHERT, W. GUNSSER: *Über das Temperaturverhalten der ⁷Li-, ²³Na- und der ¹³³Cs-Resonanz an den Lithium-, Natrium- und Cäsiumformen des synthetischen Zeoliths Linde 13 X im H₂O- und D₂O-gesättigten Zustand*. Surface Science **20**, 44-54 (1970).
- [133] HANS LECHERT, H. W. HENNEKE: *Untersuchungen der Protonenresonanz von adsorbiertem Wasser an Zeolithen des Faujasit-Typs mit verschiedenen Silicium-Aluminium-Verhältnissen*. Surface Science **51**, 189-198 (1975).
- [134] DON S. LEMONS, ANTHONY GYTHIEL: *Paul Langevin's 1908 paper "On the Theory of Brownian Motion" ["Sur la theorie du mouvement brownien," C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530-533 (1908)]*. American Journal of Physics **65**, 1079-1081 (1997).
- [135] MACOLM H. LEVITT: *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. Chichester 2005.
- [136] WALTER LOEWENSTEIN: *The Distribution of Aluminium in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates*. American Mineralogist **39**, 92-96 (1954).
- [137] CHRISTINA M. B. LINE, G. J. KEARLEY: *An inelastic incoherent neutron scattering study of water in small-pored zeolites and other water-bearing minerals*. Journal of Chemical Physics **112**, 9058-9067 (2000).
- [138] OLIVER LIPS: *NMR-Untersuchungen an schnellen Ionenleitern vom LaF₃-Typ*. Darmstadt, Technische Universität, Dissertation, 2004.
- [139] ZHIHONG LIU, KEN MULDREW, RICHARD G. WAN, JANET A.W. ELLIOTT: *Measurement of freezing point depression of water in glass capillaries and the associated ice front shape*. Physical Review E **67**, 61602 (2003).
- [140] R. LUDWIG, T. C. FARRAR, M. D. ZEIDLER: *Temperature Dependence of the Deuteron and Oxygen Quadrupole Coupling Constants of Water in the System Water/Dimethyl Sulfoxide* Journal of Physical Chemistry **98**, 6684-6687 (1994).

- [141] SORIN A. LUSCEAC, CHRISTOF KOPLIN, PETER MEDICK, MICHAEL VOGEL, NANCY BRODIE-LINDER, CHRISTELLE LEQUELLEC, CHRISTIANE ALBA-SIMIONESCO, ERNST A. RÖSSLER: *Type A versus Type B Glass Formers: NMR Relaxation in Bulk and Confining Geometry*. Journal of Physical Chemistry B **108**, 16601-16605 (2004).
- [142] SORIN A. LUSCEAC: *Study of relaxation processes in simple glass formers by means of ^2H NMR spectroscopy*. Bayreuth, Universität, Dissertation, 2006.
- [143] FRANCESCO MALLAMACE, MATTEO BROCCIO, CARMELO CORSARO, ANTONIO FARAONE, ULDERICO WANDERLINGH, LI LIU, CHUNG-YUAN MOU, SOW-HSIN CHEN: *The fragile-to-strong dynamic crossover transition in confined water: nuclear magnetic resonance results*. Journal of Chemical Physics **124**, 161102 (2006).
- [144] WŁODZIMIERZ MASIERAK, THOMAS EMMER, GERD BUNTKOWSKY, ALEKSANDER GUTSZE: *Influence of cation exchange on the Al-27-NMR spectra of zeolites*. Zeitschrift für physikalische Chemie **217**, 1613-1626 (2003).
- [145] WŁODZIMIERZ MASIERAK: *Badanie zeolitów typu A metodami Magnetycznego Rezonansu Jądrowego w ciele stałym*. Poznań 2003. Zugl. Akademia Medyczna w Bydgoszczy, Dissertation, 2003.
- [146] PETER MEDICK, THOMAS BLOCHOWICZ, MICHAEL VOGEL, ERNST RÖSSLER: *Comparing the dynamical heterogeneities in binary glass formers and in a glass former embedded in a zeolite – a ^2H NMR study*. Journal of Non-Crystalline Solids **307-310**, 565-572 (2002).
- [147] HELMUT MEHRER: *Diffusion: Introduction and Case Studies in Metals and Binary Alloys*. – In: PAUL HEITJANS, JÖRG KÄRGER: *Diffusion in Condensed Matter. Methods, Materials, Models*. Berlin, Heidelberg 2005, S. 3-63.
- [148] DIETER MICHEL, HARRY PFEIFER: *Wandeffekte bei der kernmagnetischen Relaxation in Flüssigkeiten*. Zeitschrift für Naturforschung **20 A**, 220-226 (1965).
- [149] OSAMU MISHIMA, HARRY EUGENE STANLEY: *The relationship between liquid, supercooled and glassy water*. Nature **396**, 329-335 (1998).
- [150] PARTHA P. MITRA, PABITRA N. SEN, LAWRENCE M. SCHWARTZ: *Short-time behaviour of the diffusion coefficient as a geometrical probe of a porous media*. Physical Review B **47**, 8565-8574 (1993).
- [151] KUNIMITSU MORISHIGE, K. NOBUOKA: *X-ray diffraction studies of freezing and melting of water confined in a mesoporous adsorbent (MCM-41)*. Journal of Chemical Physics **107**, 6965-6969 (1997).

- [152] KUNIMITSU MORISHIGE, KEIJI KAWANO: *Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: the pore-size dependence of freezing and melting behaviour*. Journal of Chemical Physics **110**, 4867-4872 (1999).
- [153] WOLFGANG NOLTING: *Grundkurs: Theoretische Physik. 3 Elektrodynamik*. Braunschweig, Wiesbaden ⁵1997.
- [154] WOLFGANG NOLTING: *Grundkurs: Theoretische Physik. 5 Quantenmechanik, Teil 1: Grundlagen*. Ulmen 1992.
- [155] BERNIE O'HARE, MICHAEL W. GRUTZECK, SEONG H. KIM, DAVID B. ASAY, ALAN J. BENESI: *Solid state water motions revealed by deuterium relaxation in $^2\text{H}_2\text{O}$ -synthesized kanemite and $^2\text{H}_2\text{O}$ -hydrated Na^+ -Zeolite A*. Journal of Magnetic Resonance **195**, 85-102 (2008).
- [156] KRISTIN OVERLOOP, LIEVEN VAN GERVEN: *Exchange and Cross-Relaxation in Adsorbed Water*. Journal of Magnetic Resonance A **101**, 147-156 (1993).
- [157] KRISTIN OVERLOOP, LIEVEN VAN GERVEN: *Freezing Phenomena in Adsorbed Water as Studied by NMR*. Journal of Magnetic Resonance A **101**, 179-187 (1993).
- [158] GEORGE E. PAKE: *Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line*. Journal of Chemical Physics **16**, 327-336 (1948).
- [159] ANDRÉ PAMPEL, JÖRG KÄRGER, DIETER MICHEL: *Lateral diffusion of a transmembrane peptide in lipid bilayers studied by pulsed field gradient NMR in combination with magic angle sample spinning*. Chemical Physics Letters **379**, 555-561 (2003).
- [160] ANDRÉ PAMPEL, KLAUS ZICK, HARTMUT GLAUNER, FRANK ENGELKE: *Studying Lateral Diffusion in Lipid Bilayers by Combining a Magic Angle Spinning NMR Probe with a Microimaging Gradient System*. Journal of the American Chemical Society **126**, 9534-9535 (2004).
- [161] ANDRÉ PAMPEL, MOISÉS FERNANDEZ, DIETER FREUDE, JÖRG KÄRGER: *New options for measuring molecular diffusion in zeolites by MAS PFG NMR*. Chemical Physics Letters **407**, 53-57 (2005).
- [162] ANDRÉ PAMPEL, FRANK ENGELKE, PETRIK GALVOSAS, CORDULA KRAUSE, FRANK STALLMACH, DIETER MICHEL, JÖRG KÄRGER: *Selective Multi-Component Diffusion Measurement in Zeolites by Pulsed Field Gradient NMR*. Microporous and Mesoporous Materials **90**, 271-277 (2006).
- [163] H. PAOLI, ALAIN MÉTHIVIER, HERVÉ JOBIC, CORDULA KRAUSE, HARRY PFEIFER, FRANK STALLMACH, JÖRG KÄRGER: *Comparative QENS and*

- PFG NMR diffusion studies in zeolite NaCaA*. Microporous and Mesoporous Materials **55**, 147-158 (2002).
- [164] CARLO PARRAVANO, J. D. BALDESCHWIELER, MICHEL BOUDART: *Diffusion of Water in Zeolites*. Science **155**, 1535-1536 (1967).
- [165] LINUS PAULING: *The Structure of some Sodium and Calcium Aluminosilicates*. Proceedings of the National Academy of Sciences **16**, 453-459 (1930).
- [166] URSULA PAVLISH: *Robert Vivian Pound and the Discovery of Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter*. Physics in Perspective **12**, 180-189 (2010).
- [167] VICTOR F. PETRENKO, ROBERT W. WHITWORTH: *Physics of Ice*. Oxford u.a. 1999.
- [168] PHILIP PEARLE, BRIAN COLLETT, KENNETH BART, DAVID BILDERBACK, DARA NEWMAN, SCOTT SAMUELS: *What Brown saw and you can too*. American Journal of Physics **78**, 1278-1289 (2010).
- [169] HARRY PFEIFER: *Surface Phenomena investigated by Nuclear Magnetic Resonance*. Physics Reports (Section C of Physics Letters) **26**, 293-338 (1976).
- [170] HARRY PFEIFER, ALEKSANDER GUTSZE, SERGEJ SHDANOV: *Der Zustand des Wassers in Zeolithen vom Faujasittyp. Teil I: Höhere Beladungen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie – Leipzig **257**, 721-734 (1976).
- [171] JEAN PHILIBERT: *One and a half Century of Diffusion: Fick, Einstein, before and beyond*. – In: JÖRG KÄRGER (ED.): *Leipzig, Einstein, Diffusion*. Leipzig 2007, S. 8-17.
- [172] EDWARD MILLS PURCELL, HENRY C. TORREY, ROBERT VIVIAN POUND: *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid* Physical Review **69**, 37-38 (1946).
- [173] JULE A. RABO: *Salt Occlusion in Zeolite Crystals*. – In: DERS. (ED.): *Zeolite Chemistry and Catalysis*. ACS Monograph **171**. American Chemical Society. Washington, DC, 1976, S. 332-349.
- [174] J. D. F. RAMSAY, H. J. LAUTER, J. TOMPKINSON: *Inelastic Neutron-Scattering of water and ice in porous solids*. Journal de Physique **45**, Colloque C7, 73-79 (1984).
- [175] JÜRGEN RENN: *Einstein's invention of Brownian motion*. – In: DERS. (ED.): *Einstein's Annalen Papers. The Complete Collection 1901-1922*. Weinheim 2005. S. 25-37.

- [176] HENRY ANTON RESING: *Apparent Phase-Transition Effect in the NMR Spin-Spin Relaxation Time Caused by a Distribution of Correlation Times*. Journal of Chemical Physics **43**, 669-678 (1965).
- [177] E. RIEDEL, J. KÄRGER, H. WINKLER: *Selbstdiffusionsuntersuchungen von Wasser an reinen und platinhaltigen NaY-Zeolithen mit der Methode der gepulsten Feldgradienten*. Zeitschrift für Physikalische Chemie – Leipzig **252**, 161-169 (1973).
- [178] MARKUS ROSENSTIHL: *Construction of a Pulsed Field Gradient NMR Spectrometer and Comparison with Static Field Gradient Systems*. Darmstadt, Technische Universität, Diplomarbeit, 2008.
- [179] RYONG RYOO, JA HUN KWAK, LOUIS-CHARLES DE MENORVAL: *A ^{129}Xe NMR Spectroscopic Technique To Probe Exclusively the Internal Surface of Zeolite Crystallites by Coating of the External Surface*. Journal of Physical Chemistry **98**, 7101-7103 (1994).
- [180] D. SCHAEFER, J. LEISEN, HANS WOLFGANG SPIESS: *Experimental Aspects of Multidimensional Exchange Solid-State NMR*. Journal of Magnetic Resonance A **115**, 60-79 (1995).
- [181] ULF SCHEMMERT, JÖRG KÄRGER, JENS WEITKAMP: *Interference microscopy as a technique for directly measuring intracrystalline transport diffusion in zeolites*. Microporous and Mesoporous Materials **32**, 101-110 (1999).
- [182] MARCO SCHEUERMANN: *^2H -NMR-Untersuchungen an amorphen und kristallinen Hochdruckeisphasen*. Darmstadt, Technische Universität, Dissertation, 2008.
- [183] KLAUS SCHMIDT-ROHR, HANS WOLFGANG SPIESS: *Multidimensional solid-state NMR and polymers*. London 1999. (¹1994.)
- [184] VARLEY F. SEARS: *Neutron scattering lengths and cross sections*. Neutron News **3**, 26-37 (1992).
- [185] A. SEIDEL, B. SCHIMICZEK, U. TRACHT, BRUNO BODDENBERG: *Erratum to “ ^{23}Na solid state MAS NMR of sodium halides occluded in zeolites” [Solid State NMR 9 (1997) 129-141.]* Solid State Nuclear Magnetic Resonance **12**, 53-65 (1998).
- [186] JOHN D. SHERMAN: *Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves*. Proceedings of the National Academy of Sciences **96**, 3471-3478 (1999).
- [187] KATSUHIRO SHIRONO, AKIRA ENDO, HIROFUMI DAIGUJI: *Molecular Dynamics Study of Hydrated Faujasite-Type Zeolites*. Journal of Physical Chemistry B **109**, 3446-3453 (2005).

- [188] JEAN-MARC SIMON, JEAN-PIERRE BELLAT, SERGEY VASENKOV, JÖRG KÄRGER: *Sticking Probability on Zeolites*. Journal of Physical Chemistry B **109**, 13523-13528 (2005).
- [189] ULRICH SIMON: *Innere Werte. Zeolithe: nanoporöse Materialien für vielfältige Anwendungsfelder*. Essener Unikate **13**, 66-77 (2000).
- [190] CHARLES P. SLICHTER: *Principles of magnetic resonance*. Berlin, Heidelberg 1996. (¹1963.)
- [191] J. V. SMITH: *Origin and Structure of Zeolites*. – In: JULE A. RABO (ED.): *Zeolite Chemistry and Catalysis*. ACS Monograph 171. American Chemical Society. Washington, DC, 1976, S. 3-79.
- [192] MARIAN VON SMOLUCHOWSKI: *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*. Annalen der Physik (Leipzig) **21**, 756-780 (1906).
- [193] TINKA SPEHR: *Water Dynamics In Soft Confinement – Neutron Scattering Investigations On Reverse Micelles*. Darmstadt, Technische Universität, Dissertation, 2010.
- [194] HANS WOLFGANG SPIESS, HANS SILLESCU: *Solid Echoes in the Slow-Motion Region*. Journal of Magnetic Resonance **42**, 381-389 (1981).
- [195] HANS WOLFGANG SPIESS, HANS SILLESCU: *Deuteron NMR. A New Tool for Investigating Order and Dynamics in Polymers*. – In: ERHARD W. FISCHER, ROLF C. SCHULZ, HANS SILLESCU: *Chemistry and physics of macromolecules: final report of the Sonderforschungsbereich „Chemie und Physik der Makromoleküle“ 1969-1987*. Weinheim 1991. S. 313-347.
- [196] FRANK STALLMACH, JORG KÄRGER, CORDULA KRAUSE, MARKUS JESCHKE, UWE OBERHAGEMANN: *Evidence of Anisotropic Self-Diffusion of Guest Molecules in Nanoporous Materials of MCM-41 Type*. Journal of the American Chemical Society **122**, 9237-9242 (2000).
- [197] SIEGFRIED STAPF, RAINER KIMMICH: *Molecular dynamics in confined monomolecular layers. A field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry study of liquids in porous glass*. Journal of Chemical Physics **103**, 2247-2250 (1995).
- [198] EDWARD O. STEJSKAL, JOHN E. TANNER: *Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient*. Journal of Chemical Physics **42**, 288-292 (1965).
- [199] WILLIAM SUTHERLAND: *A Dynamical Theory of Diffusion for Non-Electrolytes and the Molecular Mass of Albumin*. Philosophical Magazine **9**, 781-785 (1905).

- [200] WLADYSŁAW W. SZYMANSKI, HARALD POSCH: *Marian Wilhelm Theofil von Smoluchowski*. o.J. (ca. 2009) http://www.iara.org/newsfolder/pioneers/1AerosolPioneerEditedAugMarian_v_Smoluchowski.pdf (Stand 14.3.2012).
- [201] AGNIESZKA M. SZYMOCHA, ZDZISŁAW T. LALOWICZ, ARTUR BIRCZYŃSKI, KINGA GÓRA-MAREK, JERZY DATKA: *Deuteron NMR Study of D₂O Complex Mobility in Zeolites*. Proceedings of XIVth Zeolite Forum, Kocierz, Poland, 16-21 September 2007, 203-206.
- [202] JOHN E. TANNER, EDWARD O. STEJSKAL: *Restricted Self-Diffusion of Protons in Colloidal Systems by the Pulsed-Gradient, Spin-Echo Method*. Journal of Chemical Physics **49**, 1768-1777 (1968).
- [203] JOHN E. TANNER: *Use of The Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies*. Journal of Chemical Physics **52**, 2523-2526 (1970).
- [204] WILLIAM THOMSON: *On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid*. Philosophical Magazine **42**, 448-452 (1871).
- [205] ARNE TISELIUS: *Die Diffusion von Wasser in einem Zeolithkristall. Ein Beitrag zur Beweglichkeit adsorbierter Moleküle*. Zeitschrift für Physikalische Chemie A **169**, 425-458 (1934).
- [206] ALBERT TÖLLE: *Neutron scattering studies of the model glass former ortho-terphenyl*. Reports on Progress in Physics **64**, 1473-1532 (2001).
- [207] HENRY C. TORREY: *Bloch Equations with Diffusion Terms*. Physical Review **104**, 563-565 (1956).
- [208] KONSTANTIN ULRICH, DIETER FREUDE, PETRIK GALVOSAS, CORDULA KRAUSE, JÖRG KÄRGER, JÜRGEN CARO, POLAD POLADLI, HELMUT PAPP: *Diffusion of aromatic guest molecules in zeolite NaX studied by pulsed field gradient NMR*. Microporous and Mesoporous Materials **120**, 98-103 (2009).
- [209] PETER W. VAN DER PAS: *The discovery of the Brownian Motion*. Scientiarum Historia **13**, 27-35 (1971).
- [210] SERGEY VASENKOV, WINFRIED BÖHLMANN, PETRIK GALVOSAS, OLIVER GEIER, HUI LIU, JÖRG KÄRGER: *PFG NMR Study of Diffusion in MFI-Type Zeolites: Evidence of the Existence of Intracrystalline Transport Barriers*. Journal of Physical Chemistry B **105**, 5922-5927 (2001).
- [211] ROBERT L. VIRTÁ: *Zeolites. [Advance Release]* – In: UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (EDS.): 2008 Minerals Yearbook.

- [212] GERO VOGEL: *Wandern ohne Ziel. Von der Atomdiffusion zur Ausbreitung von Lebewesen und Ideen*. Berlin, Heidelberg 2007.
- [213] MICHAEL VOGEL: *^2H -NMR-Untersuchung der Sekundärrelaxation in organischen Glasbildnern*. Bayreuth, Universität, Dissertation, 2000.
- [214] HERMANN WEINGÄRTNER: *Self-Diffusion in Liquid Water – A Reassessment*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **132**, 129-149 (1982).
- [215] WILLIAM S. C. WILLIAMS: *Nuclear and particle physics*. Oxford 1992.
- [216] BJÖRN WINKLER: *The dynamics of H_2O in minerals*. Physics and Chemistry of Minerals **23**, 310-318 (1996).
- [217] PAUL A. WRIGHT: *Microporous framework solids*. Cambridge 2008.
- [218] XIAOBO YANG, DANIEL ALBRECHT, JÜRGEN CARO: *Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolites A and X*. Microporous and Mesoporous Materials **90**, 53-61 (2006).
- [219] J.R. ZIMMERMAN, W.E. BRITTIN: *Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel*. Journal of Physical Chemistry **61**, 1328–1333 (1957).

7 Anhang

7.1 Herleitung des Propagators im *Random-Walk*-Modell

Im Abschnitt 2.2.1 dieser Arbeit wurde das *Random Walk*-Modell vorgestellt. Im darauf folgenden Abschnitt 2.2.2 wurde auf der Grundlage dieses Modells der Versuch unternommen, den zeitlichen und räumlichen Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichte für den Aufenthalt des *Random Walkers* herzuleiten. Die entsprechende Funktion $P(\vec{r}, t)$ wird auch als Propagator bezeichnet. Hier wird die Herleitung noch einmal detaillierter nachvollzogen.¹

Es wird dabei anfangs von einem eindimensionalen *Random Walk* ausgegangen. Dabei seien

n die Gesamtzahl der Schritte eines *Random Walkers*,

m die Anzahl der Schritte, die sich dieser *Random Walker* nach den n Schritten vom Ausgangspunkt nach rechts bewegt hat,

$n_R = \frac{n+m}{2}$ die dadurch bedingte Anzahl der Schritte nach rechts und somit

$n_L = n - n_R = \frac{n-m}{2}$ die Anzahl der Schritte nach links.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich der *Random Walker* nach n Schritten um m Schritte nach rechts entfernt hat, berechnet sich aus der Anzahl der Wege, die dies ermöglichen,

$$\frac{n!}{n_L! n_R!} \quad (7.1)$$

geteilt durch alle 2^n überhaupt denkbaren Wege des *Random Walkers*:

$$P(m, n) = \frac{n!}{n_L! n_R!} \frac{1}{2^n} = \frac{n!}{\left(\frac{n-m}{2}\right)! \left(\frac{n+m}{2}\right)!} \frac{1}{2^n} \quad (7.2)$$

Diese Gleichung wird nun logarithmiert:

$$\ln(P(m, n)) = \ln n! - \ln \left(\left(\frac{n-m}{2} \right)! \right) - \ln \left(\left(\frac{n+m}{2} \right)! \right) - n \ln 2 \quad (7.3)$$

¹Die Idee ist der Darstellung von Jörg Kärger und Douglas Ruthven entnommen, im Folgenden wird die Herleitung jedoch mit wesentlich mehr Zwischenschritten vorgestellt, die das Nachvollziehen vereinfachen mögen [109].

7 Anhang

Das ermöglicht die Anwendung der Stirlingschen Näherungsformel, um die Fakultäten zu ersetzen.

$$\ln n! \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi}, \quad (7.4)$$

Diese Näherung liefert für große n , von denen hier ausgegangen werden soll, nahezu exakte Werte der Fakultät.² Damit schreibt sich der natürliche Logarithmus der Wahrscheinlichkeit wie folgt:

$$\begin{aligned} \ln(P(m, n)) &\approx -n \ln 2 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi} \\ &\quad - \left(\frac{n-m+1}{2}\right) \ln \frac{n-m}{2} + \frac{n-m}{2} - \ln \sqrt{2\pi} \\ &\quad - \left(\frac{n+m+1}{2}\right) \ln \frac{n+m}{2} + \frac{n+m}{2} - \ln \sqrt{2\pi} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Diese Gleichung lässt sich leicht noch ein wenig vereinfachen:

$$\begin{aligned} \ln(P(m, n)) &\approx -n \ln 2 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - \ln \sqrt{2\pi} \\ &\quad - \left(\frac{n-m+1}{2}\right) \ln \frac{n-m}{2} \\ &\quad - \left(\frac{n+m+1}{2}\right) \ln \frac{n+m}{2} \end{aligned} \quad (7.6)$$

Für eine große Anzahl von n Schritten wird $m/n \ll 1$ sein. In diesem Fall lässt sich eine Potenzreihenentwicklung für den Logarithmus anwenden, die man nach dem zweiten Term abbricht:

$$\ln(1 \pm x) \approx \pm x - \frac{x^2}{2} \quad (7.7)$$

Damit schreibt sich:

$$\begin{aligned} \ln(P(m, n)) &\approx -n \ln 2 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n - \ln \sqrt{2\pi} \\ &\quad - \left(\frac{n-m+1}{2}\right) \left(\ln \frac{n}{2} - \frac{m}{n} - \frac{m^2}{2n^2}\right) \\ &\quad - \left(\frac{n+m+1}{2}\right) \left(\ln \frac{n}{2} + \frac{m}{n} - \frac{m^2}{2n^2}\right) \end{aligned} \quad (7.8)$$

²Vgl. dazu GÜNTER VOJTA, MATTHIAS VOJTA: *Teubner-Taschenbuch der statistischen Physik*. Stuttgart, Leipzig 2000. S. 8.

7.1 Herleitung des Propagators im Random-Walk-Modell

Multipliziert man die Klammern aus, erhält man:

$$\begin{aligned}
 \ln(P(m, n)) \approx & -n \ln 2 + n \ln n + \frac{1}{2} \ln n - \ln \sqrt{2\pi} \\
 & - n \ln n - \ln n + n \ln 2 - \ln 2 \\
 & + \left(\frac{n-m+1}{2} \right) \left(\frac{m}{n} \right) + \left(\frac{n-m+1}{2} \right) \left(\frac{m^2}{2n^2} \right) \\
 & + \left(\frac{n+m+1}{2} \right) \left(-\frac{m}{n} \right) + \left(\frac{n+m+1}{2} \right) \left(\frac{m^2}{2n^2} \right)
 \end{aligned} \tag{7.9}$$

Dies vereinfacht sich zu folgendem Zusammenhang:

$$\ln(P(m, n)) \approx \ln 2 - \frac{1}{2} \ln n - \ln \sqrt{2\pi} - \frac{m^2}{n} + \frac{m^2}{2n} + \frac{m^2}{2n^2} \tag{7.10}$$

Da auch weiterhin für große n gilt, dass $m/n \ll 1$, geht der Term $m^2/(2n^2)$ nach vielen Schritten gegen Null, und so verbleibt:

$$\ln(P(m, n)) \approx \ln \frac{2}{\sqrt{2\pi n}} - \frac{m^2}{2n} \tag{7.11}$$

Damit erhält man schließlich die Wahrscheinlichkeit $P(m, n)$ dafür, dass sich der *Random Walker* nach n Schritten gerade m Schritte weit von seinem Ausgangsort in eine Richtung entfernt hat:

$$P(m, n) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{m^2}{2n}} \tag{7.12}$$

Wie sich davon ausgehend der Propagator $P(\vec{r}, t)$ berechnet, wird im Hauptteil dieser Arbeit (Kap. 2.2.2) weiter erläutert.

7.2 Skripte für die NMR-Programmsteuerung

7.2.1 Experimentskript für *Damaris*

```
# Stimuliertes-Echo Skript fuer Messungen im Statischen Feldgradient
import numpy

def dreiy(twait, tau, tm, run, accumulations, pulse90, phase, frequenz):
    e=Experiment()
    e.set_description("twait", twait)
    e.set_description("tau", tau)
    e.set_description("tm", tm)
    e.set_description("run", run)
    e.set_description("accumulations", accumulations)
    e.set_description("pulse90", pulse90)
    e.set_description("phase", phase)
    e.set_description("frequenz", frequenz)

    # -----Einstellungen (fest)-----
    tphase = 0.5e-6          # (s)  Zeit zum Einstellen der Phase
    tfrequency = 2e-6        # (s)  Zeit zum Einstellen der Frequenz
    tgate = 5e-6             # (s)  Zeit, die das Gate vom Verstaerker
        offen ist, ehe der Puls kommt
    tdata = 8e-6             # (s)  Zeit zwischen Beginn der Datenaufnahme
        und erwartetem Echo

    # -----Sicherheitsabfragen-----
    if pulse90 > 10e-6:
        raise Exception("--- 90 Pulse too long!!! ---")
    if tau < tdata+tphase:
        raise Exception("--- Echo time shorter than gate time!!! ---")

    # -----Experiment-----
    e.set_frequency(frequenz,0)
    e.wait(twait-tphase-tgate)

    # --- 1. Puls ---
    e.ttl_pulse(length=tgate, value=1)          # Verstaerker Gate auf
    e.ttl_pulse(length=pulse90, value=1+2)      # RF-Puls

    # --- Wartezeit tau ---
    e.set_phase(0)
    e.wait(tau-tphase-tgate)

    # --- 2. Puls ---
    e.ttl_pulse(length=tgate, value=1)          # Verstaerker Gate auf
    e.ttl_pulse(length=pulse90, value=1+2)      # RF-Puls

    # --- Wartezeit tm ---
    e.set_phase(0)
    e.wait(tm-tphase-tgate)

    # --- 3. Puls ---
    e.ttl_pulse(length=tgate, value=1)          # Verstaerker Gate auf
    e.ttl_pulse(length=pulse90, value=1+2)      # RF-Puls

    # --- Wartezeit (tau-tdata) ---
    e.set_phase(phase)
```

7.2 Skripte für die NMR-Programmsteuerung

```
e.wait(tau-tphase-tdata)

# --- Datenaufnahme ---
e.record(samples=0.5*4096, frequency=1e7, sensitivity=5)
return e

def experiment():
    # -----Einstellungen (variabel)-----
    pulse90 = 0.8e-6          # (s)    Puls-laenge
    phase = 280.0             # (Grad) Empfaengerphase
    tau = 20e-6               # (s)    Wartezeit tau
    tm = 20e-6                # (s)    Wartezeit tm
    twait = 0.3               # (s)    Zeit zwischen zwei Experimenten
    f0 = 100e6                # (Hz)   RF-Pulsfrequenz
    fdelta = 0.0              # (Hz)   Variation der Frequenz
    accumulations= 50         #        Anzahl der Wiederholungen

    # Alternative Schleifen:
    #while True:
    #if True:
    #for pulse90 in lin_range(0.4e-6, 2.0e-6, 0.05e-6):
    #for phase in lin_range(220, 330, 5):
    #for fdelta in lin_range(-0.1e6, 0.1e6, 0.02e6):
    #for twait in log_range(1e-4, 100, 61):
    for tm in log_range(10e-6, 10, 49):
        for run in range(accumulations):
            yield dreiy(twait, tau, tm, run, accumulations, pulse90, phase,
                        f0+fdelta)
```

7.2.2 Ergebnisskript für *Damaris*

```

import numpy

def result():

    signalverlauf=MeasurementResult("Magnetisierung")

    # Zeitangaben, zwischen denen das Signal bzw. der Untergrund
    # aufintegriert werden sollen
    start = 8e-6
    end = 12e-6
    start_background = 100e-6
    end_background = 200e-6

    # Schleife ueber die ankommenden Ergebnisse
    for timesignal in results:

        # Sicherheitsabfrage
        if not isinstance(timesignal, ADC_Result):
            print "No result: ",timesignal
            continue

        # Zeichne das Zeitsignal
        data ["Zeitsignal"] = timesignal

        # Greift auf Parameter zu, die im Objekt "timesignal" abgelegt sind
        run = timesignal.get_description("run")
        accumulations = timesignal.get_description("accumulations")
        parameter = timesignal.get_description("pulse90")
        parametername = "pulsel"

        # Erstellt ein neues, jungfraeuliches Objekt "Accumulation" am Beginn
        # jeder Akkumulation
        if run == 0:
            accu = Accumulation()
            # ...und ebenso eine neue Liste, um darin die Signalmittel dieser
            # Akkumulation abzulegen
            signalmittelliste = []

        # Ohne Phasenzzyklus: Addiere das Zeitsignal zum Objekt "accumulation"
        accu += timesignal

        # Mit Phasenzzyklus: Addiere bzw. Subtrahiere das Zeitsignal zum/von
        # der Akkumulation
        #if ((run%2)==1):
        #    accu += timesignal
        #else:
        #    accu += (-timesignal)

        # Zeichne auch das akkumulierte Signal
        data ["Aktuelle Akkumulation"] = accu

        #----- Integration ueber das Signal -----

        # Berechne aus den Zeitangaben Punkte, zwischen denen das Signal
        # aufintegriert werden soll
        startpunkt=max(0,int((start-timesignal.x[0])*timesignal.
            get_sampling_rate()))

```


7.2 Skripte für die NMR-Programmsteuerung

```
endpunkt=min(int((end-timesignal.x[0])*timesignal.get_sampling_rate()
), len(timesignal))

# Bilde den Mittelwert ueber das Signal im festgelegten Bereich
signalmittel=timesignal.get_ydata(0)[startpunkt:endpunkt].mean()

# Berechne aus den Zeitangaben Punkte, zwischen denen der Untergrund
aufintegriert werden soll
startpunkt_background=max(0,int((start_background-timesignal.x[0])*
timesignal.get_sampling_rate()))
endpunkt_background=min(int((end_background-timesignal.x[0])*
timesignal.get_sampling_rate()), len(timesignal))

# Bilde den Mittelwert ueber den Untergrund
backgroundmittel=timesignal.get_ydata(0)[startpunkt_background:
endpunkt_background].mean()
# Ziehe vom Signal den Untergrund ab
signalmittel=signalmittel-backgroundmittel

# Liste die Signalmittelwerte auf
signalmittelliste.append(signalmittel)
#-----

# Bei der letzten Akkumulation...
if run == (accumulations-1):

    # ... zeichne das Akkumulationssignal in einer beschrifteten
    Schublade auf,
    data["Akkumulationen/%s = %s"%(parametername,parameter)] = accu

    # ... berechne den Mittelwert aus den Signalmitteln dieser
    Akkumulation,
    accumittel=numpy.mean(signalmittelliste)
    # ... berechne die Standardabweichung des Mittelwerts,
    accumittel_err=numpy.std(signalmittelliste)/numpy.sqrt(len(
    signalmittelliste)-1)

    # ...speichere den Signalverlauf als ASCII-Datei
    datei = open("test_NaY_298K_stimecho_tau20mus_puls1.dat","a")
    datei.write("%e\t%e\t%e\n"%(parameter,accumittel,accumittel_err))
    datei.close()

    # ... zeichne das Signals in Abhaengigkeit des var. Parameters.
    signalverlauf[parameter] = AccumulatedValue(accumittel,
    accumittel_err, run)
    data["Signal (%s)"%parametername] = signalverlauf
```

7.2.3 Experimentskript für *Hinze*-Programm

Zum Vergleich ein Experimentskript für das anfangs verwendete Programm von Gerald Hinze. Es ist kein gesondertes Ergebnisskript notwendig! Die Syntax ist selbsterklärend. Anfangs wird ein gesondertes Skript aufgerufen, in dem das Pulsprogramm definiert ist. Aber auch dieses Skript ist sehr überschaubar und beschränkt sich auf Definitionen der Abfolge, Phase und Dauer der Pulse.

```
PULSPROGRAMM(dreiy.prg)
TRANSFREQUENZ(2e7)
TRANSAMPLITUDE(2.56)
TRANSKOPPLUNG(AC)
STATISTIK=ON

SETPI(1.6e-6)
REF_PHASE=270
ST_KANAL(228,5)
tb=100e-6
next=0.3

FILEBEGIN(#1,ma5s_1)
LOOP(ta,10e-6,10,49,SLOG)
  AKKU(50)
  ST_OFFSET(500,901)
  y=ST_GETVALUE(REAL)
  c=ADD(ta,10e-6)
  e=ST_GETERROR(REAL)
  WRITEPOINT(#1,c,y,e)
ENDLOOP(ta)
ENDFILE(#1)
```

7.3 Simulationsskripte

7.3.1 Diffusion in begrenzten Geometrien

Das folgende Skript für die freie Software *Octave* wurde verwendet, um einen *Random Walk* innerhalb eines Würfels zu simulieren. Überschreitet ein *Random Walker* den Rand des Würfels, so wird er mit einer Wahrscheinlichkeit p (hier im Skript ist $p = 0,1$) nach außerhalb des Betrachtungsraums transferiert und in der weiteren Simulation nicht mehr beachtet (»Magnetisierungsverlust«). Mit der Gegenwahrscheinlichkeit $1 - p$ wird er zurück in den Würfel reflektiert.

```
#-----Parameter (anzupassen)-----
version="3.7"; #
l=1;           # Sprunglaenge
tau=1;         # Sprungdauer
R=50;          # Radius fuer eingeschaenkte Diffusion
N=20000;       # Gesamtzahl Schritte
nmind=20;      # Mindestanzahl Schritte, ehe aufgetragen wird: "Totzeit"
nzahl=50;      # Vorlaeufige Anzahl Schritte, bei denen P(t,x) aufgetragen
                wird
d=201;         # Anzahl der Diskretisierungsintervalle (UNGERADE Werte!)
I=1000000;     # Gesamtzahl RWer
p=0.1;         # Wahrscheinlichkeit fuer Magn.verlust anstelle von Reflexion
nirvana=10*N*I; # RWer im Nirvana werden nicht mehr erfasst ("
                Magnetisierungsverlust")

#-----Startpositionen, Vorabberechnungen-----
t=0;
R=R+0.25;      # Damit es mit dem Binning klappt
x=2*R*rand(1,I)-R; # Zufaellige Anfangsorte ueber den Kasten verteilt
x0=x;          # Kopie davon sichern
y=2*R*rand(1,I)-R;
y0=y;
z=2*R*rand(1,I)-R;
z0=z;
phi=0;

n=1;           # Zeiten festlegen, zu denen P(t,x) aufgetragen wird
for i=1:nzahl
    nx=round(exp(i*log(N)/nzahl));
    n=[n,nx];
end
n=n(find(n>nmind));
n=[1,n];
nzahl=ones(1,columns(n));
T=N*tau;       # Gesamtdauer
rd = [-2*R+4*R/d : 4*R/d : 2*R]; # Aussenradien der Diskretisierungsscheiben
rd12 = rd - 2*R/d; # Innen- oder MITTENradien
P=zeros(1,d);  # Zeilenvektor mit P(t,x)

#-----Programmkern-----
while t<T
    t=t+tau;
    phi=rand(1,I)*2*pi; # Fuer alle RWer Richtung in der xy-Ebene wuerfeln
    u=rand(1,I)*2-1;    # Fuer alle RWer Zufallsschritt in z-Ri. wuerfeln
    a=sqrt(1-u.^2);     # Substitution zwecks Rechenzeitverkuerzung
    x=x+l*a.*cos(phi);
```

7 Anhang

```

y=y+l*a.*sin(phi);
z=z+u;
pweg=rand(1,I);          # Entscheidung zw. Abflug und Reflexion

xl=find(x>R & x<2*R)];
xn=xl(find(pweg(xl)<p));
x(xn)=nirvana;           # Flug ins Nirvana falls 2R>x>R
xm=xl(find(pweg(xl)>=p));
x(xm)=2*R-x(xm);         # Reflexion an Rx falls 2R>x>R

yl=find(y>R)];
yn=yl(find(pweg(yl)<p));
y(yn)=nirvana;           # Flug ins Nirvana falls y>R
ym=yl(find(pweg(yl)>=p));
y(ym)=2*R-y(ym);         # Reflexion an Ry falls y>R

xs=find(x<-R)];
xn=xs(find(pweg(xs)<p));
x(xn)=nirvana;           # Flug ins Nirvana falls x<-R
xm=xs(find(pweg(xs)>=p));
x(xm)=2*-R-x(xm);        # Reflexion an -Rx falls x<-R

ys=find(y<-R)];
yn=ys(find(pweg(ys)<p));
y(yn)=nirvana;           # Flug ins Nirvana falls y<-R
ym=ys(find(pweg(ys)>=p));
y(ym)=2*-R-y(ym);        # Reflexion an -Ry falls y<-R

zs=find(z<-R)];
zn=zs(find(pweg(zs)<p));
z(zn)=nirvana;           # Flug ins Nirvana falls z<-R
zm=zs(find(pweg(zs)>=p));
z(zm)=2*-R-z(zm);        # Reflexion an -Rz falls z<-R

zl=find(z>R)];
zn=zl(find(pweg(zl)<p));
x(zn)=nirvana;           # Flug ins Nirvana falls z>R
zm=zl(find(pweg(zl)>=p));
z(zm)=2*R-z(zm);         # Reflexion an Rz falls z>R

tcheck=all(t*nzahl-tau*n); # Gibt 0 aus, wenn P(t,r) aufgetragen wird
if tcheck==0
    xres=x-x0;             # Abstand zum individuellen Startpunkt bestimmen
    for i=1:I
        P(min(find(xres(:,i)<=rd)))=P(min(find(xres(:,i)<=rd)))+1;
    end
    P=P/I;                 # Normierung f. Anzahl der RWer
    P=[rd12',P'];
    ni=n(:,find((t*nzahl-tau*n)==0));
    filename=sprintf("P_v%s_N%d%d_I%d_R%d_t%d_p%1.1f.dat",version, N, d, I,
        R, ni, p);
    save(filename,"P");     # Speichern
    P=zeros(1,d);
end
end

```

7.3.2 Kombination aus intra- und interkristalliner Diffusion

Die hier gezeigte Simulation für die Kombination aus intra- und interkristalliner Diffusion funktioniert in der Praxis nur für nicht zu große Kristallitdichten. Um mehr Kristallite (umgesetzt als Würfel, vulgo »Kisten«) zufällig in den Simulationsraum einzupassen, wurde die Simulation um eine aufwändige Einschichtprozedur erweitert.

```
#-----Parameter (anzupassen)-----
version="5.3"
kristallitdichte=0.20
kristallitanzahl=1000

sprungl=1;      # Sprunglaenge
tau=1;          # Sprungdauer
R=50;           # Radius f. eingeschraenkte. Diffusion
N=20000;        # Gesamtzahl der Schritte
nmind=20;       # Mindestanzahl der Schritte, ehe aufgetragen wird: "Totzeit"
nzahl_ca=50;    # Anzahl der Schritte, bei denen P(t,x) aufgetragen wird
d=1711;         # Anzahl der Diskretisierungsintervalle (UNGERADE Werte!)
I=20000;        # Gesamtzahl RWer
konfiganzahl=8; # Anzahl der verschiedenen Kistenkonfigurationen
p=0.1;          # Wahrscheinlichkeit fuer Verlassen anstelle von Reflexion
ab=2*sprungl;   # Mindestabstand zu anderen Kisten und zum Rand

SR=((2*R)^3*kristallitanzahl/kristallitdichte)^(1.0/3.0))/2 # Radius f.
    Simulationsraum
binning=2*SR

#-----Funktion Freiflug-----
# RWer, die einen Kistenrand ohne Reflexion durchdringen,
# erleben einen "freien Flug" in eine andere Kiste

function result = Freiflug( x, y, z, xe, ye, ze, x0, SR, R, kristallitanzahl,
    k )
    treffermatrix=[1.0 1.0 1.0 1.0 1.0]; # Leeren Vektor erzeugen
    treffermatrix(1,:)=[];
    treffer=0;
    while treffer == 0 # Beginn Schleife, solange keine Kiste getroffen wurde

        # Treffer auf Kristallit?
        for l=1:1:kristallitanzahl # l laeuft ueber alle erreichbaren Kisten

            # rechten Rand testen
            lambda= ( (k(l,1)+R) - x ) / xe;
            if (lambda > 0)
                ky= y + lambda * ye; # y-koordinate am moegl. Schnittpunkt
                kz= z + lambda * ze; # z-koordinate am moegl. Schnittpunkt
                if ( ky > (k(l,2)-R) && ky < (k(l,2)+R) && kz > (k(l,3)-R) && kz < (k
                    (l,3)+R) )
                    treffermatrix= [treffermatrix; [l, (k(l,1)+R), ky, kz, lambda ]];
                endif
            endif

            # linken Rand testen
            lambda= ( (k(l,1)-R) - x ) / xe;
            if (lambda > 0)
                ky= y + lambda * ye; # y-koordinate am moegl. Schnittpunkt
                kz= z + lambda * ze; # z-koordinate am moegl. Schnittpunkt
```

7 Anhang

```
        if ( ky > (k(1,2)-R) && ky < (k(1,2)+R) && kz > (k(1,3)-R) && kz < (k(1,3)+R) )
            treffermatrix= [treffermatrix; [1, (k(1,1)-R), ky, kz, lambda ]];
        endif
    endif

#oberen Rand testen
lambda= ( (k(1,3)+R) - z ) / ze;
if (lambda > 0)
    kx= x + lambda * xe;      # x-koordinate am moegl. Schnittpunkt
    ky= y + lambda * ye;      # y-koordinate am moegl. Schnittpunkt
    if ( kx > (k(1,1)-R) && kx < (k(1,1)+R) && ky > (k(1,2)-R) && ky < (k(1,2)+R) )
        treffermatrix= [treffermatrix; [1, kx, ky, (k(1,3)+R), lambda ]];
    endif
endif

# unteren Rand testen
lambda= ( (k(1,3)-R) - z ) / ze;
if (lambda > 0)
    kx= x + lambda * xe;      # x-koordinate am moegl. Schnittpunkt
    ky= y + lambda * ye;      # y-koordinate am moegl. Schnittpunkt
    if ( kx > (k(1,1)-R) && kx < (k(1,1)+R) && ky > (k(1,2)-R) && ky < (k(1,2)+R) )
        treffermatrix= [treffermatrix; [1, kx, ky, (k(1,3)-R), lambda ]];
    endif
endif

# hinteren (!) Rand testen
lambda= ( (k(1,2)+R) - y ) / ye;
if (lambda > 0)
    kx= x + lambda * xe;      # x-koordinate am moegl. Schnittpunkt
    kz= z + lambda * ze;      # z-koordinate am moegl. Schnittpunkt
    if ( kx > (k(1,1)-R) && kx < (k(1,1)+R) && kz > (k(1,3)-R) && kz < (k(1,3)+R) )
        treffermatrix= [treffermatrix; [1, kx, (k(1,2)+R), kz, lambda ]];
    endif
endif

# vorderen (!) Rand testen
lambda= ( (k(1,2)-R) - y ) / ye;
if (lambda > 0)
    kx= x + lambda * xe;      # x-koordinate am moegl. Schnittpunkt
    kz= z + lambda * ze;      # z-koordinate am moegl. Schnittpunkt
    if ( kx > (k(1,1)-R) && kx < (k(1,1)+R) && kz > (k(1,3)-R) && kz < (k(1,3)+R) )
        treffermatrix= [treffermatrix; [1, kx, (k(1,2)-R), kz, lambda ]];
    endif
endif

end # Ende der Schleife ueber alle Kisten, die getroffen werden koennten

# Auswertung des Freien Flugs
if rows(treffermatrix) > 0    # Falls mind. eine Kiste getroffen wurde...
    treffer=treffer+1;
    treffermatrix=sortrows(treffermatrix,5); # Sortieren nach Flugweite
    neuekiste=treffermatrix(1,1);           # Naechste Kiste auswaehlen
    x=treffermatrix(1,2);
    y=treffermatrix(1,3);
```

```

    z=treffermatrix(1,4);
    result = [ x, y, z, x0, neuekiste ];
    break
else
    x0=Startpunktverschiebung( x, y, z, xe, ye, ze, x0, SR );
    neustart=SRkontakt( SR );
    x=neustart(1);
    y=neustart(2);
    z=neustart(3);
    ze=neustart(4);
    xe=neustart(5);
    ye=neustart(6);
    continue
endif
end # Ende der while-Schleife, solange kein Treffer erzielt wurde
endfunction

#-----Funktion SRkontakt-----
# Bestimmt neuen, zufaelligen Startort an einem der Raender, falls keine
# Kiste getroffen wurde, und bestimmt sinnvollen neuen Richtungsvektor.

function result = SRkontakt( SR )
    randauswahl=rand;          # Zufallsbestimmung eines Randes
    if (randauswahl <= (1.0/6.0))    # rechter Rand
        xn=SR;
        yn=2*SR*rand(1)-SR;
        zn=2*SR*rand(1)-SR;
        phi=rand(1)*pi + 0.5*pi ;
        zen=rand(1)*2-1;
    elseif (randauswahl <= (2.0/6.0))    # oberer Rand
        xn=2*SR*rand(1)-SR;
        yn=2*SR*rand(1)-SR;
        zn=SR;
        phi=rand(1)*2*pi;
        zen=rand(1)*(-1);
    elseif (randauswahl <= (3.0/6.0))    # linker Rand
        xn=-SR;
        yn=2*SR*rand(1)-SR;
        zn=2*SR*rand(1)-SR;
        phi=rand(1)*pi - 0.5*pi;
        zen=rand(1)*2-1;
    elseif (randauswahl <= (4.0/6.0))    # unterer Rand
        xn=2*SR*rand(1)-SR;
        yn=2*SR*rand(1)-SR;
        zn=-SR;
        phi=rand(1)*2*pi;
        zen=rand(1);
    elseif (randauswahl <= (5.0/6.0))    # hinterer Rand (sic!)
        xn=2*SR*rand(1)-SR;
        yn=SR;
        zn=2*SR*rand(1)-SR;
        phi=rand(1)*(-pi);
        zen=rand(1)*2-1;
    else                                # vorderer Rand (sic!)
        xn=2*SR*rand(1)-SR;
        yn=-SR;
        zn=2*SR*rand(1)-SR;
        phi=rand(1)*pi;
        zen=rand(1)*2-1;
    end
endfunction

```

7 Anhang

```

endif
Wurzel=sqrt(1-zen^2);
xen=Wurzel*cos(phi);
yen=Wurzel*sin(phi);
result=[xn,yn,zn,xen,yen,zen];
endfunction

#-----Funktion Startpunktverschiebung-----
# Korrektur des Startpunkts bei freiem Flug ueber den li. o. re. Rand
# des Simulationsraumes, um korrekte Diffusionslaenge zu erhalten.

function result = Startpunktverschiebung( x, y, z, xe, ye, ze, x0, SR )
    lambdaR= ( SR - x ) / xe;
    Ry= y + lambdaR * ye;          #y-koordinate am re. S'Rand
    Rz= z + lambdaR * ze;          #z-koordinate am re. S'Rand
    lambdaL= ( -SR - x ) / xe;
    Ly= y + lambdaL * ye;          #y-koordinate am li. S'Rand
    Lz= z + lambdaL * ze;          #z-koordinate am li. S'Rand
    if ( ( Ry > -SR) && ( Ry < SR ) && ( Rz > -SR) && ( Rz < SR) && ( xe > 0 ) )
        result=x0-2*SR;          # Startpunkt nach links verschieben
    elseif ( ( Ly > -SR) && ( Ly < SR ) && ( Lz > -SR) && ( Lz < SR) && ( xe < 0 ) )
        result=x0+2*SR;          # Startpunkt nach rechts verschieben
    else
        result = x0;
    endif
endfunction

#-----Schleife ueber verschiedene Kistenkonfigurationen-----
for konfig=1:1:konfiganzahl

#-----Kisten verteilen-----
    k=[ 0, 0, 0];
    i=2;
    while i<=kristallitanzahl
        ki=[ 2*(SR-(R+ab))*rand(1)-(SR-(R+ab)), 2*(SR-(R+ab))*rand(1)-(SR-(R+ab))
            , 2*(SR-(R+ab))*rand(1)-(SR-(R+ab)) ];
        if ( ( ( ki(1) < (k(:,1)-(2*R+ab)) ) | (ki(1) > (k(:,1)+(2*R+ab)) ) ) | (
            ( ki(2) < (k(:,2)-(2*R+ab)) ) | (ki(2) > (k(:,2)+(2*R+ab)) ) ) | ( (
                ki(3) < (k(:,3)-(2*R+ab)) ) | (ki(3) > (k(:,3)+(2*R+ab)) ) ) )
            )
            k=[k; ki];
            i=i+1;
            continue
        else
            continue
        endif
    end

#-----Startpositionen, Vorabberechnungen-----
    t=0;
    x=2*R*rand(1,I)-R;          # Zufaelliche Anfangsorte ueber den Wuerfel verteilt
    x0=x;                        # Kopie davon sichern
    y=2*R*rand(1,I)-R;
    y0=y;
    z=2*R*rand(1,I)-R;
    z0=z;
    phi=0;
    heimatkiste=ones(1,I);

```



```

n=1;                                # Festlegen, wann P(t,x) aufgetragen wird
for i=1:nzahl_ca
    nx=round(exp(i*log(N)/nzahl_ca));
    n=[n,nx];
end
n=n(find(n>nmind));
n=[1,n];
nzahl=ones(1,columns(n));
T=N*tau;                            # Gesamtdauer
rd = [ - binning/2 + (binning/(d-1))/2 : (binning/(d-1)) : binning/2 + (
    binning/(d-1))/2 ]; # re. Aussenradien der Diskretisierungsscheiben
rd12 = rd - (binning/(d-1))/2; # Mittenradien der Diskretisierungsscheiben
P=zeros(1,d);                      # Zeilenvektor mit P(t,x)

#-----Programmkernel-----
while t<T

    t=t+tau;
    phi=rand(1,I)*2*pi; # Fuer alle RWer Richtung in xy-Ebene wuerfeln
    ze=rand(1,I)*2-1;   # Fuer alle RWer Schritt in z-Richtung wuerfeln
    a=sqrt(1-ze.^2);
    xe=a.*cos(phi);
    x=x+sprungl*xe;
    ye=a.*sin(phi);
    y=y+sprungl*ye;
    z=z+sprungl*ze;
    pweg=rand(1,I);      # Ueber Abflug entscheiden

    for i=1:kristallitanzahl # Schleife ueber alle moegl. Abflugskisten

        hkb=find(heimatkiste==i); # hkb: Heimatkistenbewohner, RWer, die in
            der untersuchten Kiste zu Hause sind
        if (length(hkb)>0) # Weiter nur falls es RWer in dieser Kiste gibt

            #-----
            #Abflug vom rechten oder linken Rand?
            #-----
            xn=[find( abs(x(hkb)-k(i,1))>R & abs(x(hkb)-k(i,1))<(R+sprungl) & y(
                hkb)<(k(i,2)+R+sprungl) & y(hkb)>(k(i,2)-R-sprungl) & z(hkb)<(k(i
                ,3)+R+sprungl) & z(hkb)>(k(i,3)-R-sprungl) )];
            ff=hkb(xn(find(pweg(hkb(xn))<p)));
            xm=hkb(xn(find(pweg(hkb(xn))>p)));
            x(xm)=2*k(i,1)-x(xm)+2*R*(x(xm)-k(i,1))/abs(x(xm)-k(i,1)); #spiegeln

            for j=1:length(ff) # Freiflug vom rechten o. linken Rand
                neueposition = Freiflug( x(ff(j)), y(ff(j)), z(ff(j)), xe(ff(j)),
                    ye(ff(j)), ze(ff(j)), x0(ff(j)), SR, R, kristallitanzahl, k );
                x(ff(j))=neueposition(1);
                y(ff(j))=neueposition(2);
                z(ff(j))=neueposition(3);
                x0(ff(j))=neueposition(4);
                heimatkiste(ff(j))=neueposition(5);
            end

            #-----
            #Abflug vom hinteren oder vorderen Rand?
            #-----
            yn=[find( abs(y(hkb)-k(i,2))>R & abs(y(hkb)-k(i,2))<(R+sprungl) & x(
                hkb)<(k(i,1)+R+sprungl) & x(hkb)>(k(i,1)-R-sprungl) & z(hkb)<(k(i

```

7 Anhang

```

        ,3)+R+sprungl) & z(hkb)>(k(i,3)-R-sprungl) )];
ff=hkb(yn(find(pweg(hkb(yn)<p)))));
ym=hkb(yn(find(pweg(hkb(yn))>p)))));
y(ym)=2*k(i,2)-y(ym)+2*R*(y(ym)-k(i,2))/abs(y(ym)-k(i,2)); #spiegeln

for j=1:1:length(ff) # Freiflug vom vorderen o. hinteren Rand
    neueposition = Freiflug( x(ff(j)), y(ff(j)), z(ff(j)), xe(ff(j)),
        ye(ff(j)), ze(ff(j)), x0(ff(j)), SR, R, kristallitanzahl, k );
    x(ff(j))=neueposition(1);
    y(ff(j))=neueposition(2);
    z(ff(j))=neueposition(3);
    x0(ff(j))=neueposition(4);
    heimatkiste(ff(j))=neueposition(5);
end

#-----
#Abflug vom oberen oder unteren Rand?
#-----
zn=[find( abs(z(hkb)-k(i,3))>R & abs(z(hkb)-k(i,3))<(R+sprungl) & x(
    hkb)<(k(i,1)+R+sprungl) & x(hkb)>(k(i,1)-R-sprungl) & y(hkb)<(k(i
    ,2)+R+sprungl) & y(hkb)>(k(i,2)-R-sprungl) )];
ff=hkb(zn(find(pweg(hkb(zn)<p)))));
zm=hkb(zn(find(pweg(hkb(zn))>p)))));
z(zm)=2*k(i,3)-z(zm)+2*R*(z(zm)-k(i,3))/abs(z(zm)-k(i,3)); #spiegeln

for j=1:1:length(ff) # Freiflug vom oberen o. unteren Rand
    neueposition = Freiflug( x(ff(j)), y(ff(j)), z(ff(j)), xe(ff(j)),
        ye(ff(j)), ze(ff(j)), x0(ff(j)), SR, R, kristallitanzahl, k );
    x(ff(j))=neueposition(1);
    y(ff(j))=neueposition(2);
    z(ff(j))=neueposition(3);
    x0(ff(j))=neueposition(4);
    heimatkiste(ff(j))=neueposition(5);
end

endif # Ende der if-Bedingung, falls es RWer in der Kiste gibt
end # Ende der Schleife ueber alle Kisten als moegliche Abflugsorte

#-----
# Aufnahme des Propagators P(x,t) zu bestimmenden Zeiten
#-----
tcheck=all(t*nzahl-tau*n); #Gibt 0 aus, wenn P(x,t) aufgetragen werden
    soll
if tcheck==0
    xres=x-x0;
    for i=1:1:I
        P(min(find(xres(:,i)<=rd)))=P(min(find(xres(:,i)<=rd)))+1;
    end
    P=P/I;
    P=[rd12',P'];
    ni=n(:,find((t*nzahl-tau*n)==0));
    filename=sprintf("P_v%s_N%d_d%d_I%d_R%d_t%d_p%1.1f_konf%d.dat",version,
        N, d, I, R, ni, p, konfig);
    save(filename,"P");
    P=zeros(1,d);
end
end # Ende der Zeitschleife

end # Ende der Schleife ueber alle Konfigurationen

```

Index

13-Intervall-Pulsfolge, 142, 175
2D-Spektren, 268

Aachen, 154
Adsorptionswärmepumpen, 27
Aerosol-OT (AOT), 108
Ätna, 20
Akkumulation des Signals, 156
Amici, Giovanni Battista, 30
Amorphe Eisphasen, 282
Angell, Charles Austen, 281
Anisotropieparameter, 71, 264
Arrheniusauftragung, 167
Asymmetrieparameter, 71, 264

Barrer, Richard Maling, 3, 19, 146
Beugung am Spalt, 96
Bierfass, selbstkühlendes, 27
Biexponentialität, 239, 258
Bloch, Felix, 243
Bloch-Torrey-Gleichung, 60
Blochgleichungen, 56
Blockierte Sodalithkäfige in NaBrY, 117, 148
Bloembergen, Nicolaas, 243
Bohrsches Magneton, 50
Boltzmannfaktor, 53
Bosonen, 48
BPP-Modell, 243, 246, 279
Breck, Donald W., 10, 13
Brown, Robert, 30
Brownsche Bewegung, 29, 39, 41, 44, 80
Bydgoszcz, 147

Chabasit, 21, 139
Chemical Shift-Wechselwirkung, 72
Chemische Verschiebung, 69
Chromatographie, 133
Cluster aus Wassermolekülen, 127

Cole, Robert H., 262
Cole-Davidson-Verteilung, 262
Continuous Wave-NMR, 57
Cronstedt, Axel Frederic, 2
Curie, Paul, 43

Dachiardit, 7
DAMARIS (Darmstadt Magnetic Resonance Instrument Software), 153
Damour, Augustin Alexis, 11
Darkengleichung, 131
Darmstadt, 2, 150, 174
Davidson, Donald W., 262
Deuterierung, 236
Deuteronen
 Kernspin, 48
Deuteronen-»Messloch«, 260
Deuteronen-NMR, 125, 257
Deuteronenspektren, 264
 simulierte, 271
 von NaBrY18, 266
 von NaBrY4, 265
Diamagnetismus, 53
Dichteoperator, 73
Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), 114
Diffusion, 29
 in begrenzten Geometrien, 96
 Messmethoden, 132
 Selbstdiffusion, 130
 Tracerdiffusion, 130
 Transportdiffusion, 130
Diffusionsgleichung, 36
Diffusionskoeffizient, 36
 Definition, 35
 intrakristalliner, 160
 scheinbarer, 98, 159, 217
Diffusionskoeffiziententensor, 36, 60

Index

- Dipol-Dipol-Wechselwirkung, 69, 72, 241, 254
 direkte, 69
 indirekte, 70
 intramolekulare, 241
Dortmund, 147
Dreyfus-Affäre, 40, 43
Durchgangsmessungen, 133
Dynamischer Strukturfaktor $S(\vec{Q}, \omega)$, 90
- Eichmessung, 154
Eight-Ball Echo, 58
Einstein, Albert, 1, 36, 41
Einteilchenwechselwirkung, 87, 257
Eis I_c, 108
Eitel, Wilhelm, 19
Elastischer Inkohärenter Strukturfaktor (EISF), 92, 95
Elektrischer Feldgradiententensor, 70
Elektrisches Quadrupolmoment, 70
Elektronenmikroskopieaufnahmen, 149
 NaA-Zeolithe, 221
 NaX-Zeolithe, 226
 NaY-Zeolithe, 231
Erionit, 21
- Färöerinseln, 129
Faserzeolithe, 7
Faujas de Saint-Fond, Barthélemy, 12
Faujasit, 12
Faujasitstruktur, 15
Feldgradient, 59
Feldgradienten-NMR, 87
 Vergleich statischer und gepulster Gradienten, 180
Feldgradiententensor, 70
Fermi, Enrico, 41
Fermionen, 48
Festkörperspektrum, 75
 Einfluss von Bewegung, 78
Fick, Adolf, 33
Ficksche Gesetze, 35, 36
Field-Cycling-NMR, 107, 248
Finite-Elemente-Methode, 190
FITSH, 155, 158
Fluid Catalytic Cracking (FCC), 28
Formfaktor $F(\vec{Q})$, 96
- Fourier, Jean Baptiste Joseph, 35
Fragil-Stark-Übergang, 281
Free Induction Decay (FID), 57
Frequenzantwort-Methode, 133
Fünfpulsfolge, 277
- Gamow, George Anthon, 80
Generalisierter Streuvektor \vec{Q} , 89, 95, 156
Gepulste Feldgradienten-NMR (PFG-NMR), 134, 142
Gesamthamiltonoperator, 70
Gesamtwechselwirkung, 70
Gibbs-Thomson-Gleichung, 102, 108
Gismondin, 22
Gmelinit, 7
Graham, Thomas, 32
Grahamsches Gesetz, 32
Grenoble, 90, 142, 248
Gyromagnetische Verhältnis, 51
- Habsburgermonarchie, 41
Hahn, Erwin Louis, 58
Hahnecho, 58
Hamburg, 112
Hansen, William Webster, 243
Heulandit, 7, 20, 129
HF-Puls, 54
Hinze, Gerald, 153
Hinze-Software, 153
Hochfrequenzpuls, 54, 68
- Inelastische Neutronenstreuung (INS), 113, 114
Infrarotspektroskopie, 133
Ingen-Housz, Jan, 31
Inkohärente Quasielastische Neutronenstreuung (IQENS), 113, 141
Institut Laue-Langevin (ILL), 90, 142
Interferenzmikroskopie, 132
International Mineralogical Association (IMA), 19
International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 4
International Zeolite Association (IZA), 3
Inversion Recovery-Pulsfolge, 63, 157
Ionengerätterpumpe, 152
ISIS-Neutronenquelle, 141
Isotopeneffekt, 236

- J-Kopplung, 70
- Kärger, Jörg, 1, 131, 146, 181, 229
- Kästner, Abraham Gotthelf, 2
- Kaiserstuhl, 11, 20
- Kationen, 5
 - Positionen, 14, 15, 113
- Kernmagneton, 51
- Kernspin, 47
- Kernspinresonanz, 47
- Klinoptilolith, 7, 20, 21, 24, 25
- Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion, 157, 236, 259
- Kontinuitätsgleichung, 36
- Korrelationszeitenverteilung, 268, 276
- Krakau, 41
- Kronenether, 23
- Kryostat, 152, 257
- Landé-Faktor, 51
- Langevin, Paul, 43
- Larmorfrequenz, 52, 67
- Leipzig, 1, 109, 134, 142, 147, 181, 228
- Lemberg, 41
- Leningrad, 137
- Lévy Walks, 83
- Lévy, Paul, 83
- Levynit, 7
- Ligue des droits de l'Homme, 43
- Limburgit, 11, 20
- Linde Air Product Division, 10, 13
- Linde, Carl von, 10
- Liouville-Gleichung, 73
- Longitudinale Relaxationszeit T_1 , 54, 236, 242, 243, 261
- Lorentzfunktion, 243, 283
- LTA-Struktur, 10
- Magic Angle Spinning (MAS), 77
- Magischer Winkel, 77
- Magnetfeldgradient, 59
- Magnetische Dipolwechselwirkung, 67
- Magnetisierung
 - longitudinale, 54
 - transversale, 55
- Magnetresonanztomographie (MRT), 132
- Mainz, 150, 153
- Manhattan Project, 40
- Markow, Andrej Andrejewitsch, 81
- Markowprozess, 38, 81
- Mean Square Displacement, 81
- Milton, Robert, 10, 13
- Mischzeit t_m , 61, 156
- Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM 41), 105, 281
- Molekulardynamiksimulationen, 120, 124, 144, 190
- Monte-Carlo-Simulation, 189
- Mordenit, 7, 21
- Motional Narrowing, 69
- Multipolentwicklung, 65
- NaBrY-Zeolithe
 - Präparation, 117
- Neutronenstreuung, 89, 90
- NIST Center for Neutron Research, 143
- NMR Tracer Desorption, 140
- Nobelpreis, 3, 6, 40, 129, 243
- Octave, 195
- Oxford, 141
- Oxford-Spektrometer, 150
- Packard, Martin E., 243
- Pake, George E., 77
- Pakespektrum, 76, 264
- Paris, 40, 43, 228
- Pauli-Prinzip, 48
- Pauling, Linus, 6
- Pentasil, 7, 228
- Perrin, Jean-Baptiste, 39
- Pfeifer, Harry, 134, 248
- PGS-Modell (Pfeifer-Gutsze-Schdanow), 110
- Phasenzyklus, 177
- Phillipsit, 21
- Polarisationstransfer, 248
- Poröse Materialien
 - Klassifikation, 101
- Positronen-Emissions-Tomographie (PET), 133
- Pound, Robert Vivian, 243
- Proben
 - Übersicht, 148
 - Präparationsversuche, 149
- Propagator, 82, 85, 88, 189, 196, 202

Index

- Pulskarte, 152
- Pulverprobe, 75
- Purcell, Edward Mills, 243

- Quadraturdetektion, 153
- Quadrupolfrequenz, 71
- Quadrupolkopplungskonstante, 72
- Quadrupolmoment, 70
- Quadrupolwechselwirkung, 66, 70, 72, 74, 92, 257
- Quasielastische Neutronenstreuung (QENS), 134, 142
- Quench, 160

- Random Walk, 80
- Random Walk-Simulationen
 - Bestimmung des Propagators, 196
 - Idee, 189
 - Konsistenztest, 196
 - Konzeption, 191
 - mit vielen Kristalliten, 198
 - Programmkern, 195
 - simulierte Propagatoren, 202
 - Skalierung, 210, 220
 - Vorlagen, 190
- Relativitätstheorie, 43
- Relaxation
 - biexponentielle, 239, 258
 - in Zweiphasensystemen, 103
 - longitudinale, 54, 57, 235
 - Theorie, 240, 261
 - transversale, 55, 57, 235
- Relaxationsanalyse, 248
- Resing, Henry Anton, 105, 254
- RF-Einstrahlung, 54, 68
- RF-Puls, 54, 68, 152
- Röntgen, Wilhelm Conrad, 40
- Röntgenpulverstreuung, 15, 113

- Saturation Recovery-Pulsfolge, 63, 157, 236, 257
- Saxon-Woods-Potential, 49
- Schüttdichte, 199
- Schalenmodell für Atomkern, 49
- Schdanow, Sergei Petrowitsch, 137, 147
- Schrödingergleichung, 65
- Selbstdiffusion, 130
- Shannon, Claude Elwood, 40

- Siedentopf, Henry, 39
- Silikate, 19
- Skalare Kopplung, 70
- Skłodowska Curie, Marie, 43
- Smoluchowski, Marian, 1, 41
- Sodalith, 8
- Soft Confinement, 108
- Solid Echo, 78, 263
- Sorptionsmessungen, 133
- Sorptionsspeicher, 26
- Spektrale Dichte, 242, 262
- Spektrometer
 - für gepulste Feldgradienten-NMR, 174
 - für statische Feldgradienten-NMR, 150
- Spin-Gitter-Relaxation, *siehe* longitudinale Relaxation
- Spin-Spin-Relaxation, *siehe* transversale Relaxation
- Stanford, 135
- Statische Feldgradienten-NMR, 150
- Stimuliertes Echo, 61, 62, 88
 - bei Deuteronen, 92, 273
- Stokes-Einstein-Gleichung, 38
- Streckungsparameter β_{KWW} , 157
- Sutherland, William, 38
- Szilárd, Leó, 40

- Temperature-Programmed-Desorption (TPD), 114
- Tetraedersprünge
 - verzerrte, 270
- Tetraederwinkel, 77
- Thomson, William, 1st Baron Kelvin, 101
- Tiselius, Arne, 129
- Torrey, Henry C., 60, 243
- Tracerdiffusion, 130
- Tracermethode, 134
- Transportdiffusion, 130
- Transversale Relaxationszeit T_2 , 56, 241, 242, 253
- Turbomolekularpumpe, 152

- Unterkühlen von Flüssigkeiten, 101, 282

- Van-Hove-Paarkorrelationsfunktion, 87
- Van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion, 87, 88, 98

- Verschiebung, mittlere quadratische, 81, 83, 85
- Verstärker, 152, 257
- Verteilungsparameter β_{CD} , 262
- Vielteilchenwechselwirkung, 257
- Vierpulsfolge, 277
- Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten, 281
- Vogelsberg, 20
- Von-Neumann-Gleichung, 73, 241
- Waschmittel, 25
- Wechselwirkung
 - Chemical Shift-Wechselwirkung, 72
 - Dipol-Dipol-Wechselwirkung, 69, 72, 241, 254
 - Einteilchenwechselwirkung, 87, 257
 - elektrostatische, 65
 - Gesamtwechselwirkung, 70
 - Magnetische Dipolwechselwirkung, 67
 - Quadrupolwechselwirkung, 66, 70, 72, 74, 92, 257
 - Vielteilchenwechselwirkung, 257
 - Zeeman-Wechselwirkung, 68, 72
 - Zweiteilchenwechselwirkung, 69
- Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$, 65
- Wien, 41
- Wiener-Chintschin-Theorem, 242
- Wigner-Eckart-Theorem, 66
- Wirbelströme, 174
- Wirkungsquerschnitte bei der Neutronenstreuung, 90
- Würfelzeolithe, 7
- Zeeman-Aufspaltung, 48
- Zeeman-Wechselwirkung, 68, 72
- Zeolithe
 - Abbau, 21
 - als Adsorber, 25
 - als Ionenaustauscher, 25
 - als Katalysatoren, 28
 - Bestandteile, 5
 - Faujasitstruktur, 12, 15
 - Forschungsgeschichte, 1
 - KFI-Struktur, 11, 26
 - Kristallitgröße, 136
 - lamellare, 7
 - LTA-Struktur, 10
 - MFI-Struktur, 187
 - Nomenklatur, 6, 10, 13, 20
 - Synthese, 21
 - Verwendung, 24
 - Wortbedeutung, 3
 - Zeolith Beta, 4, 268
 - Zeolith NaA, 1, 4, 6, 21, 25
 - Zeolith NaX, 1, 4, 13, 14, 17, 23
 - Zeolith NaY, 13, 15, 17, 18, 22, 23, 29
 - Zeolith Rho, 11
 - Zeolith Silikalith, 228
 - Zeolith ZK-4, 141
 - Zeolith ZK-5, 11, 26
 - Zeolith ZSM-5, 228
 - Zeolith P, 22
- Zero-Length Column-Methode (ZLC), 133
- Zufallszahlen
 - gewichtete, 192
- Zustandsvektor $|\psi\rangle$, 65
- Zweiteilchenwechselwirkung, 69

Lebenslauf

Ausbildung

10. Juni 1994	Abitur am Alten Kurfürstlichen Gymnasium in Bensheim.
Ab WS 1995/96 SS 1996	Studium der Rechtswissenschaft an der Universität Mannheim. Zwischenprüfung im Öffentlichen Recht und im Strafrecht.
WS 1996/97	Studium der Architektur an der TH Darmstadt.
SS 1997	Studium der Fächer Physik und Geschichte für das Lehramt an Gymnasien an der Universität Heidelberg.
Ab WS 1997/98 2001	Fortsetzung des Studiums an der TU Darmstadt. Anfertigung der Wissenschaftlichen Hausarbeit mit dem Thema »Strukturbestimmung von hochdruckerzeugten Eisphasen« in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Franz Fujara am Institut für Festkörperphysik der TU Darmstadt.
24. Mai 2002	Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien.
2003 - 2005	Referendariat am Staatlichen Studienseminar für das Lehramt an Gymnasien Mainz, zugewiesen dem Gymnasium zu St. Katharinen Oppenheim.
1. Dezember 2004	Zweite Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien.
Seit Februar 2005	Arbeit an dem vorliegenden Promotionsprojekt auf dem Gebiet der Wasserdynamik in Zeolithen.

Berufstätigkeit

1994 - 1995	Grundwehrdienst in der Luftlandeponierkompanie 250 in Naggold; Zivildienst als Pflegehelfer im Heilig-Geist-Hospital Bensheim.
2000 - 2003	Wissenschaftliche Hilfskraft im Grundpraktikum des Fachbereichs Physik der TU Darmstadt.
2005 - 2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt.
2005 - 2006	Lehrkraft im Angestelltenverhältnis am Alten Kurfürstlichen Gymnasium in Bensheim.
23. August 2006	Ernennung zum Studienrat zur Anstellung.
2. Februar 2009	Ernennung zum Studienrat unter Berufung in das Beamtenverhältnis auf Lebenszeit.

Danksagungen

Seit dem Beginn dieses Promotionsvorhaben Anfang 2005 ist eine allzu lange Zeit vergangen. Das ist den Folgen einer Entscheidung geschuldet, die ich bereits im Sommer desselben Jahres traf: Es war die Entscheidung für eine Rückkehr an die Schule, erst mit nur wenigen Stunden an zwei Vormittagen, doch bis heute in stetig steigendem Umfang. Dass ich diese Dissertation nun überhaupt abschließen kann, ist der Unterstützung von vielen Menschen zu verdanken:

Sorin A. Lusceac hat ganz wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen. Ich danke ihm herzlich für seine vielen hilfreichen Anregungen, sein Interesse an dem Vorankommen meiner Arbeit und natürlich die umfangreichen Messungen und Auswertungen, die er für das Projekt übernommen hat.

Franz Fajara bin ich sehr dankbar dafür, dass er mir nach dem Referendariat die Rückkehr an die Universität ermöglicht hat – und dass er mich nach kurzer Zeit wieder an die Schule hat ziehen lassen. Er war überhaupt sehr geduldig, auch wenn es nötig war, mir zum wiederholten Mal Details der NMR zu erklären.

Burkhard Geil hat mich nicht nur entscheidend für das Projekt geworben, er hat auch den weiteren Verlauf notwendig kritisch begleitet. Vor allem aber baut diese Dissertation wesentlich auf seinen Vorarbeiten und Ideen auf. Dafür danke ich ihm.

Mein besonderer Dank geht an Christian Tacke. Sein Büro war in den letzten Jahre mein wichtigster Anlaufpunkt in Darmstadt. Er hatte stets ein offenes Ohr für meine Sorgen. Bei der Programmierung der *Random Walk*-Simulationen hat er mir mit großem Interesse geholfen. Ihm, sowie Markus Nolte, Achim Gädke und Markus Rosenstihl danke ich für die Unterstützung in allen Computerfragen. Markus Rosenstihl danke ich außerdem für die Zusammenarbeit bei den PFG-NMR-Messungen.

Bei meinem Bürokollegen Florian Löw bedanke ich mich für die Versorgung mit Nachrichten aus der Arbeitsgruppe und das Testen der Tetraedersprungsimulationen. Meinem früheren F-Praktikumspartner Holger Stork danke ich für die versuchsweise durchgeführten *Field Cycling*-Messungen.

Unseren technischen Mitarbeitern Frank Fischer, Joachim Haschka und Harald Plöcker bin ich für die stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung sehr dankbar. Auch bei allen hier nicht genannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanke ich mich für die freundliche Zusammenarbeit.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern der beiden Werkstätten des Instituts für Festkörperphysik. Ich bin traurig, dass die mechanische Werkstatt dieser Tage schließen musste. Ich bedanke mich außerdem bei Arno Weick und Gerhard Jourdan vom Institut für Angewandte Physik der TU Darmstadt für die Anfertigung der Elektronenmikroskopieaufnahmen. André Pampel in Leipzig danke ich für die Bereitstellung der NaX-Zeolithe.

Włodek Masierak hat mich in die Probenpräparation eingeführt. *Serdecznie dziękuję za dni, które mogłem spędzić w Bydgoszczy.*

Nicht zuletzt danke ich allen, die mit der Durchsicht dieser Arbeit befasst waren. Burkhard Geil, Sorin Lusceac und Florian Löw seien hier nochmals erwähnt. Stefan Reutter hat sich spontan zur Korrektur des Theoriekapitels bereit erklärt. Für seine kritischen Anmerkungen danke ich ihm. Bei Silke Komma möchte ich mich herzlich für die intensive Korrektur der englischen Zusammenfassung bedanken.

Barbara Zipser hat den Fortgang dieser Arbeit aus der Ferne mit stetigem Interesse verfolgt. Sie hat ihre Erfahrung mit kritischen Textausgaben der vorliegenden Arbeit zukommen lassen und die Schlussdurchsicht übernommen. Ein großer Dank nach London! Alle verbleibenden Fehler sind selbstverständlich die meinen.

Nach Abschluss dieser langen Arbeit bin ich froh und erleichtert, – aber auch ein wenig traurig. Betrübt bin ich darüber, nun nicht mehr regelmäßig messen zu können. Das Labor und besonders den Oxford-Gradienten werde ich vermissen. Traurig bin ich aber vor allem über den erneuten Abschied aus der Arbeitsgruppe Fujara. Ich hoffe, die Kontakte bleiben erhalten!

Erklärung nach § 9 der Promotionsordnung

Diese Dissertation habe ich – abgesehen von den in ihr ausdrücklich genannten Hilfen – selbstständig verfasst.

Bensheim, 12. Juli 2012